



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

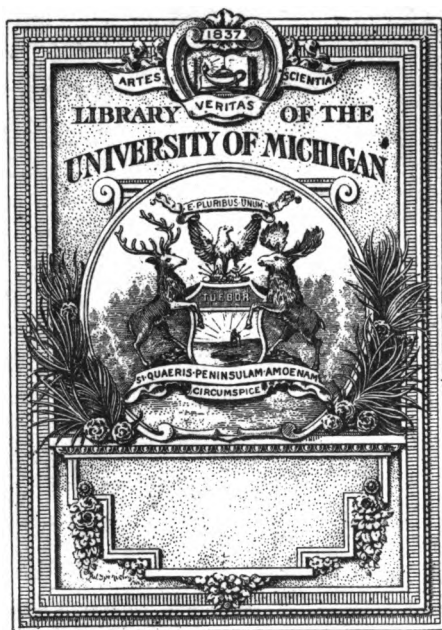
About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>

B

469766

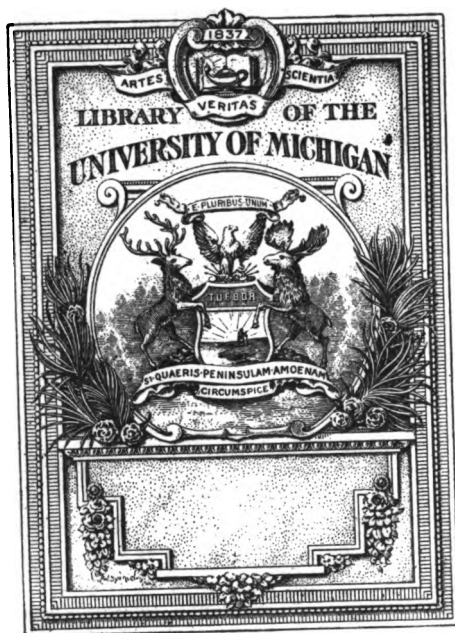
DUPL



TS

940

,C697



CHEN

TS

940

,C695

Collegium.

Central-Organ of the International Association of Leather Trades Chemists.

(I. A. L. T. C.)

Central-Organ des Internationalen Vereines der Leder-Industrie-Chemiker.

(I. V. L. I. C.)

Central-Organ for den Internationale Garverikemikerforening.

(I. G. K. F.)

Organe-Central de l'Association Internationale des Chimistes de l'Industrie du Cuir.

(A. I. C. I. C.)

Organo-Centrale della Associazione Internazionale dei Chimici dell' Industria del Cuoi.

(A. I. C. I. C.)

Organ der Deutschen Sektion des I. V. L. I. C.

Reprinting from the „Collegium“ is only permitted when the source (Ledermarkt-Collegium) is mentioned. — Abdruck aus dem „Collegium“ ist nur mit Angabe der Quelle (Ledermarkt-Collegium) gestattet. — La reproduction des articles parus dans le „Collegium“ n'est permise qu'en indiquant leur origine (Ledermarkt-Collegium).
--

No. 390 — No. 440

1910.

Frankfurt am Main.

Druck und Verlag des „Ledermarkt“.

1910.

The „COLLEGIUM“ is the scientific and technical supplement of

„Der Ledermarkt“

a Trade-Paper edited and published by Messrs. *Istidor Dreyfuss* and *M. Wormser* at Francfort on Main.

The „Collegium“ was founded in the year 1902 by Mr. *Franz Kathreiner*, who also undertook the position of honorary editor of the same. On his death, in 1905, Mr. *Karl Schorlemmer*, of Worms o. Rhine, was appointed honorary editor.

Das „COLLEGIUM“ ist die wissenschaftlich-technische Beilage der in Frankfurt am Main erscheinenden Fachzeitung

„Der Ledermarkt“

dessen Redakteure und Verleger die Herren *Istidor Dreyfuss* und *M. Wormser* sind.

Das „Collegium“ wurde von Herrn *Franz Kathreiner* im Jahre 1902 gegründet, der auch die Ehrenredaktion desselben übernahm. Nach dem Tode Kathreiners im Jahre 1905 wurde die Ehrenredaktion des „Collegium“ Herrn *Karl Schorlemmer* in Worms am Rhein übertragen.

Le „COLLEGIUM“ est le supplément scientifique et technique du

„Ledermarkt“

publié à Francfort sur le Mein et dont messieurs *Istidor Dreyfuss* et *M. Wormser* sont les rédacteurs et les éditeurs.

Le „Collegium“ a été fondé en 1902 par monsieur *Franz Kathreiner*, qui se chargea en même temps de sa rédaction d'honneur. Après la mort de monsieur Kathreiner en 1905 la rédaction d'honneur fut confiée à monsieur *Karl Schorlemmer* à Worms sur Rhin.

No. 390.

Collegium.

8. I. 1910.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Executive Committee: Exekutiv-Komitee: Comité central:

President	}	<i>Prof. Henry R. Procter</i> , University of Leeds, Yorkshire (England).
Präsident		
Président		
Vice-Presidents	}	<i>Prof. Dr. Heinrich Becker</i> , Weissfrauenstrasse 10, Frankfurt a. M. (Deutschland).
Vice-Präsidenten		
Vice-Présidents		
Honorary General Secretary	}	<i>Dr. J. Gordon Parker</i> , Leather-sellers Technical College, 176 Tower Bridge Road, London S.E.
Ehren-Generalsekretär		
Secrétaire général d'honneur		
Honorary Treasurer	}	<i>Prof. Dr. Louis Meunier</i> , Institut de chimie de l'Université, 67 rue Pasteur, Lyon (France).
Ehren-Schatzmeister		
Trésorier d'honneur		
Honorary Editor of Collegium	}	<i>Karl Schorlemmer</i> , Sebastian-Münster-Strasse 28, Worms a. Rhein (Deutschland).
Ehren-Redakteur des Collegium		
Rédacteur d'honneur du Collegium		

Former Presidents Frühere Präsidenten Anciens Présidents
and und et
Conferences: Konferenzen: Conférences précédentes:

- Alfred Seymour-Jones*, Wrexham, England, 1897—98. I. Conference London, 28.—30. IX. 1897.
- Franz Kathreiner*, Worm a. Rhein, Deutschland († 6. IV. 1905.) 1898—99. II. Konferenz *Freiberg in Sachsen*, 18.—20. VII. 1898.
- Henry R. Procter*, Leeds, England, 1899—1900. III. Conference *Kjöbenhavn*, 28.—31. VIII. 1899.
- Ferdinand Jean*, Paris, France, († 11. XII. 1908). 1900—01. IV. Conférence *Paris*, 28. VII.—1. VIII. 1900.
- Edouard Nihoul*, Liège, Belgique, 1901—02. V. Conférence *Liège*, 28.—31. VIII. 1901.
- Charles E. Parker*, Penketh near Warrington, England 1902. VI. Conference *Leeds*, 2.—6. IX. 1902.
- Roberto Lepetit*, Milano, Italia, 1903 & 04. VII. Conférence *Torino*, 18.—23. IX. 1904.
- (*G. Schwettzer*, [Roztok bei Prag, Böhmen], jetzt Höchst am Main, Deutschland, 1. I. 1905—Juni 1906, resigned; ausgetreten; démissionné.)
- Heinrich Becker*, Frankfurt am Main, Deutschland, Juni 1906—31. Dezember 1908. VIII. Konferenz *Frankfurt am Main*, 17.—20. IX. 1906. IX. Konferenz *Brüssel*, 21.—23. IX. 1908.

Corresponding Secretaries:	Korrespondierende Sekretäre:	Secrétaires correspondants:
England }	Dr. J. Gordon Parker , Leathersellers Technical College, 176 Tower Bridge Road, London S. E.	
England }		
Angleterre . . . }		
Germany }	Prof. Dr. Johannes Paessler , Deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie, Terrassenstrasse, Freiberg i. S.	
Deutschland . . }		
Allemagne . . . }		
Scandinavia . . }	Valdemar Boegh , St. Kannikestraede 6 ^L Kjøbenhavn K. (Denmark, Dänemark, Danemark).	
Skandinavien . . }		
Scandinavie . . }		
France }	Jules Prévot , 16 Rue de Belzunce, Paris.	
Frankreich . . . }		
France }		
Belgium }	Prof. Dr. J. Wauters , Waremmе près de Liège.	
Belgien }		
Belgique }		
Italy }	Cav. Dr. Rob. Lepetit , Via Carlo Porta 2, Milano.	
Italien }		
Italie }		
Austria-Hungary }	Dr. Franz Neuner , K. K. Versuchsanstalt für Lederindustrie, Linke Bahngasse 9, Wien III/1.	
Oesterreich-Ungarn }		
Autriche-Hongrie }		
United States of America . . }	Fritz H. Small , 722 Pleasant Street, Worcester, Mass.	
Vereinigte Staaten v. Amerika . . }		
Etats unis de l'Amerique . . }		

Honorary Members: Ehren-Mitglieder: Membres d'honneur:

The Rt. Hon. Lord Allerton, Allerton Hall, near Leeds, Yorkshire (England, England, Angleterre).

Deceased:

Verstorben:

Décédé:

Gintl, Prof. Dr. Wilhelm, K. K. Hofrat und Mitglied des Herrenhauses des Oesterreichischen Reichsrates etc., Prag (Bohemia, Böhmen, Bohême).
† 26. II. 1908.

Knapp, Prof. Dr. Friedrich, Geh. Hofrat, Braunschweig (Germany, Deutschland, Allemagne). † 8. VI. 1904.

British Section.

Members: (M. I. A. L. T. C.)

Bennett, H. Garner, M. Sc., 18 Railway Street, Beverley, Yorkshire.

Blockey, F. Austyn, 51 Hastings Road, Bolton.

Blyth, James Rupert, Penketh near Warrington.

Brumwell, Harold, Leather-Industries-Department, University of Leeds, Yorkshire.

Doikawa, Saichiro, Higher Technological School of Tokio, Asakusa, Tokio, Japan.

Gate, Tom. E., Calder Dyeware Mills, Dewsbury.

Gates, W. H., 1 Alma Road Avenue, Clifton, Bristol.

Gyn, Johannes L. van, c/o. Leathersellers Technical College, 176 Tower Bridge Road, London S. E.

Heal, C. B., Dalston House, Dumfries.

Hellon, Dr. R., County Analyst, Whitehaven.

- Hirst, Stanley**, Leather-Industries-Department, The University, Leeds, Yorkshire.
- Holmes, W. E.**, 90 Musters Road, Westbridford, Nottingham.
- Hough, Alexander T.**, Leathersellers Technical College, 176 Tower Bridge Road, London S. E.
- Howroyd, Richard B.**, c/o Calder and Mersey Extract Co., Ltd., Ditton near Widnes.
- Jackson, Joseph Taylor**, Leathersellers Technical College, 176 Tower Bridge Road, London S. E.
- Jenks, R. L.**, Central Excise Laboratory, Kasauli, Punjab, India.
- Knowles, George Edward**, c/o The Mc Artur Marenti Valonea Extract Co. Ltd., Jower Building, Water Street, Liverpool.
- Lamb, M. C.**, Leathersellers Technical College, 176 Tower Bridge Road, London S. E.
- Law, Douglas J.**, B. Sc., Trent Bridge Leather Works, Nottingham.
- Mc Candlish, Douglas**, B. Sc. Portland Gate House, Leeds, Yorkshire.
- Morrison, J. A. S.**, B. Sc., 20 Cavendish Road, Leeds, Yorkshire.
- Nierenstein, Dr. M.**, University College, Bristol.
- O'Brien, Frederick**, M. Sc., 87 Dongola Road Horfield, Bristol.
- Palmer, Alfred Neubard**, F. C. S., Laboratory, Ingle Nook, Bersham Road, Wrexham, N. Wales.
- Panniker, M. A. R.**, M. A., B. Sc., Leather Industries Department, The University, Leeds, Yorkshire. Hon. Treasurer of the British Section.
- Parker, Charles E.**, Penketh Lodge, Penketh near Warrington.
- Parker, Dr. J. Gordon**, Leathersellers Technical College, 176 Tower Bridge Road, London S. E. Honorary General Secretary, Hon. Secretary of the British Section.
- | | | |
|---|---|-------------------|
| Telegraphic address
Telegramm-Adresse
Adresse télégraphique | } | Dividivi, London. |
|---|---|-------------------|
- Payne, E. E. Munro**, 1 Gimson Road, Leicester.
- Procter, Professor H. R.**, University of Leeds, Yorkshire, President of the I. A. L. T. C.
- Remington, J. Stewart**, Aynsome, Grange-over-Sands, Lancashire.
- Seymour-Jones, Alfred**, Pendower, Wrexham, Wales.
- Seymour-Jones, Arnold**, Pendower, Wrexham, Wales.
- Stiasny, Prof. Dr. Edmund**, 8 Monkbridge Road, Headingley, Leeds, Yorkshire. Vice President of the British Section.
- Towse, W.**, Elmwood Killowen Street, Low Fell, Durham.
- Toyomaru, K.**, Higher Technological School of Tokio, Asakusa, Tokio, Japan.
- Trotman, S. R.**, M. A. Borough-Analyst, 1 Regent Street, Nottingham.
- Turnbull, Dr. A.**, 18 Hackin's Hey, Liverpool.
- Walker, J. W.**, 10 Victoria Terrace, Penketh near Warrington.
- Watson, E. R.**, M. A., F. C. S., Royal Botanic Garden, Sippur, Calcutta, India.
- Wilkinson, Cyril Dixon**, Leather Industries Department, The University, Leeds, Yorkshire.
- Wood, J. T.**, 62 Park Road, Nottingham. President of the British Section.

Associates:

- Abrahamson, E. E.**, 14 Wormwood Street, London E. C.
- Aitken, William**, 70 Wellington Street, Glasgow, Scotland.
- Bateson, Morris**, c/o Messrs. W. L. Ingle, Ltd., Millshaw Leather Works, Churwell, Leeds, Yorkshire.
- Beakbane, Henry**, The tannery, Stourport, Worcestershire.

- Bowen, Capt., R. A.**, The Government Harness Factory, **Cawnpore, India.**
Campbell, Kenneth, c/o British Dyewood and Chemical Co., Ltd., Park Head
Glasgow, Scotland.
Campbell, S. M., Oswell Road, **Oswestry.**
Carter, Thomas, c/o the Yorkshire Dyeware and Chemical Co., Ltd., **Ravens-**
thorpe near Dewsbury.
Craven, A. B., 20 Edinborough Road, Upper Armley, **Leeds, Yorkshire.**
Craven, J. A., 119 Moorside, Armley, **Leeds, Yorkshire.**
Crockett, H. G., Wynoma, 54 Genesta Road, **Westliff on Sea.**
Davies, Thomas H., Tanner, Stillhouse Lane, **Bedminster, Bristol.**
Dinsdale, W. S., Barley Cote, near **Keighley, Yorkshire.**
Ellis, Eric L. K., Telford, Lodge, Edgeboro Road, **Guildford, Surrey.**
Evans, Frew Sparke, Avonside Tannery, **Bristol.**
Fenner, Josef, Henry, Eastville, **Marfleet, Hull.**
Geering Gerald W., Leather Industries Department, The University, **Leeds,**
Yorkshire.
Gill, John, junr., Burton Villa, Ruthins Road, **Wrexham, Wales.**
Greenhalgh, S., Tanner, c/o Messrs. Millars, Ltd., Duke Street, **Glasgow,**
Scotland.
Guest, George, Tanner, **Warrington.**
Guthrie, Allan, c/o Messrs. Cooper, Allen & Co., **Cawnpore, India.**
Hepburn, Edward, Priory Works, **Dartford.**
Hill, W. Basil, Foss Islands Leather Works, **York, Yorkshire.**
Holmes, Harold E., Homestead, **Hornsea, East-Yorkshire.**
Howroyd, W. T., c/o Calder and Mersey Extract Co., Ltd., **Ditton near Widnes.**
Hutchings, Arthur William, Hillsboro, **Frodsham, Cheshire.**
Leech, Frank, Tanner, 2 Eyre Crescent, **Edinburgh, Scotland.**
Lloyd, Leonard, Baugh, Broadford Tannery, **Broadford, Victoria, Australia.**
Mortimore, Eustace, 17 Leather Market, **London S. E.**
Norman, Harry J., The Limes, Kilsby, **Rugby.**
Ormerod, G. T., Westburne, Manchester Road, **Castleton near Manchester.**
Randall, George, Managing Director of the Bootle Tanning Company, near
Liverpool.
Richardson, James Alaric, Elswick Leather Works, **Newcastle on Tyne.**
Rink, A., 11 Bridgewater Street, Barbican, **London E. C.**
Walker, Colonel, E. Forestier, R. A. Superintendent of the Government Tannery
and Saddlery Factory, **Cawnpore, India.**
Walker, George, Birch Villa, Mellish Road, **Walsall.**
Walker, W. S., c/o Walkers Ltd., Tanners, **Litherland near Liverpool.**
Ward, C. W. R., Leather Factor, 72 Weston Street, **Bermondsey, London S. E.**
Webster, T. A., Bio-chemical Laboratory, The University, **Liverpool.**
White, Edward John, Leather Industries Department, The University, **Leeds,**
Yorkshire.
Williams, Percy, c/o Messrs. Simons, **Pontianak, Holl. West Borneo.**
Williamson, John, junr., Tanner, Solway House, **Maryport.**
Withinshaw, J. G., Graystone House, **Penketh near Warrington.**

Deutsche Section.

Ordentliche Mitglieder: (M. I. V. L. I. C.)

- Allen, Dr. Lewis, S.**, Grosse Reichenstrasse 17, **Hamburg.**
Appelius, Willy, Lehrer an der Deutschen Gerberschule, **Freiberg in Sachsen.**

- Arnoldi Dr. Ing. Heinrich**, Adresse C. Freudenberg G. m. b. H., Weinheim in Baden.
- Auerbach, Dr. Martin**, Grosse Reichenstrasse 17, Hamburg.
- Becker, Prof. Dr. Heinrich**, (Chem. techn. u. hygienisches Institut, Prof. Dr. Becker) Weissfrauenstrasse 10, **Frankfurt a. M.**, Vice-Präsident des I. V. L. I. C., Präsident der Deutschen Sektion des I. V. L. I. C.
- Berger, Dr. Kurt**, Adresse Renner & Co., A.-G., Hamburg.
- Besson, Dr. Albert**, Adr. Verband schweiz. Konsumvereine, Basel, Schweiz.
- Blumenthal, Dr. F.**, Adr. Lembach & Schleicher, G. m. b. H., Biebrich a. Rhein.
- Bosch, Dr. Eberhard**, Adresse Carl Feuerlein, Feuerbach bei Stuttgart.
- Casaburi, Dr. Vittorio**, Chemiker der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen am Rhein.
- Counciler, Prof. Dr. C.**, Geh. Regierungsrat, Forstakademie, Hannöverisch-Münden.
- Dekker, Dr. J. Buitenzorg**, Java.
- Eberle, Dr. Gustav**, Silberbergstrasse 129, Stuttgart.
- Ettlinger, Dr. Friedrich**, i. F. Glacélederfabrik Durlach, Herrmann & Ettlinger, Durlach in Baden.
- Euler, Dr. W.**, Westendstrasse 27, Worms a. Rhein.
- Fahrion, Dr. W.**, Homburgerstrasse 32, Höchst a. Main.
- Fornaro, Dr. A.**, Chemiker im Hause H. & M. Oesinger, Strassburg i. Els.
- Franko, Dr. H.** Rötgerstrasse 13, Magdeburg.
- Gross, Karl**, Ing.-Chemiker, Adr. Joh. Knecht & Söhne, Elmshorn bei Hamburg.
- Haenlein, Prof. Dr. F. H.**, Deutsche Gerberschule, Freiberg in Sachsen.
- Herrenschmidt, Georges**, Wacken 3, Strassburg i. Els.
- Herrmann, Dr. Ludwig**, i. F. Glacélederfabrik Durlach, Herrmann & Ettlinger, Durlach in Baden.
- Höchtlen, Dr. Friedrich**, Chemiker der Firma C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rhein.
- Holthoff, Dr. Carl**, Firma Cornelius Heyl, Worms a. Rhein.
- Jablonski, Dr. Ludwig**, Chemiker und vereid. Sachverständiger für die Lederindustrie, Heilbronnerstrasse 27, Berlin W. 30.
- Jödicke, Dr. F.**, Parkstrasse 3, Worms a. Rh.-Hochheim.
- Joerissen, Dr. Franz**, Bellevuestrasse 5, Berlin W. 9.
- Jüntgen, Dr. Otto**, Chemiker, Bismarckstrasse 39 I., Dessau.
- Karplus, Albert**, Ing.-Chemiker, Lederfabrikant, Prinzenallee 60, Berlin N.
- Kauschke, Paul**, dipl. Chemiker, i. Fa. Julius de Frenne, Lederfabrik, Strassburg, Uckermark
- Klenk, Dr. Georg**, Oldenfelde bei Altrahlstedt, Holstein.
- Knabe, Karl, W.**, Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin S. O. 36.
- Körner, Dr. Th.**, Ajer Moelek Estate, Indragiri, Sumatra.
- Kohl, Ferdinand**, Fechenheim bei Frankfurt a. Main.
- Krafft, Dr. Fr.**, Fahrnau in Baden.
- Küchel, Dr. Paul**, Bahnhofstrasse 7, Butzbach i. Hessen.
- Lauffmann, Reinhold**, Deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie, Freiberg in Sachsen.
- Lindenhayn, Dr. Hans**, Grünroda bei Niederstrieß in Sachsen.
- Ludwig, Emil**, in Firma R. Siegert, Buchdruckerei, Bernstadt in Schlesien.
- Mämpel, Otto**, dipl. Chemiker, Kemmerichwerke, Santa Elena, Entre Rios Argentinien (Südamerika).
- Maisel, Dr. W.**, Chemiker der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen am Rhein.

- Manstetten, L.**, Betriebsleiter der Lehrgerberei der Deutschen Gerberschule, **Freiberg** in Sachsen.
- Mayer, Dr. Eugen**, in Firma **Jakob D. Mayer & Co.**, Schumannstrasse 27, **Frankfurt a. M.**
- Meier, Daniel**, Moltke-Allee 54, **Frankfurt a. M.**
- Moll, Dr. Fritz**, Grüner Weg 1, **Brieg**, Reg.-Bez. **Breslau**.
- Müller, Erich**, in Firma Gebrüder Müller, Extraktfabrik, **Benrath a. Rhein**.
- Münzesheimer, Dr. Max**, Direktor der Lederfabrik **Jakob D. Mayer & Co.**, Bonames bei **Frankfurt a. Main**.
- Paessler, Prof. Dr. Joh.**, Deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie, **Freiberg** in Sachsen. Vizepräsident der Deutschen Sektion. Korrespondierender Sekretär für Deutschland.
- Philip, Prof. Dr. Max**, Waldeckstrasse 8, **Stuttgart**, Vorstandsmitglied der Deutschen Sektion.
- Reinhard, Nikolaus, A.**, Landtagsabgeordneter, in Firma **Doerr & Reinhart**, Lederwerke, **Worms a. Rhein**. Ordentl. Mitglied „honoris causa“.
- Röhm, Dr. Otto**, Weiterstädter-Strasse 4–6, **Darmstadt**.
- Roser, Fritz**, Feuerbach bei **Stuttgart**.
- Schmitz, Dr. Ludolf**, Kassenberg 78, **Mülheim-Ruhr**.
- Schorlemmer, Karl**, Diplom-Ing., Sebastian-Münsterstrasse 28, **Worms a. Rhein**, Ehren-Redakteur des „Collegium“.
- Schulz, Dr. Heinrich**, Alzeierstrasse 57, **Worms a. Rhein**.
- Schupp, Ludwig**, Diplom-Ing., Rybaki 6, **Warschau**, **Russland**.
- Seidel, Dr. Paul**, i. Fa. Lederfabrik **Hirschberg** vorm. **Heinr. Knoch & Co.**, A.-G., **Hirschberg a. d. Saale**.
- Siehling, Dr. Hans**, Ludwigstrasse 4, **Worms a. Rhein**.
- Sluyter, Dr. Hermann**, Deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie, **Freiberg** in Sachsen.
- Stanek, Joseph**, Chemiker und Färbereitechniker der Firma **Karl Oehler**, **Offenbach a. Main**.
- Vaubel, Dr. W.**, selbstständiger öffentlicher Chemiker, **Heinrichstrasse 100**, **Darmstadt**.
- Veit, Dr. Theodor**, **Glückstadt** in **Holstein**.
- Vogel, Dr. Wilhelm**, **Villa Guillermina**, **Estacion Rabon**, **Chaco Santafecino**, **Argentinien**.
- Voiges, Dr.**, Chemiker im Hause **H. Renner & Co.**, **Hamburg**.
- Wegner, Dr. M.**, Adresse: Chem.-techn. und hygienisches Institut, Prof. Dr. **Becker**, **Weissfrauenstrasse 10**, **Frankfurt a. M.**
- Wiberg, Gustaf**, Chemiker, **Schlossstrasse 201.**, **Pirmasens**, **Rheinpfalz**.
- Wislicenus, Prof. Dr. Hans**, Kgl. Sächs. Forst-Akademie, **Tharandt** i. **Sachsen**.
- Wünsch, Karl**, Ingenieur-Chemiker, **Rheingrafenstrasse 19 a**, **Kreuznach**.
- Zacharias, Dr. P. D.**, Ing.-chimiste, 22 **Rue Philhellènes**, **Athen**, (**Greece**, **Griechenland**, **Grèce**).

Ausserordentliche Mitglieder:

- Benoit, V. J.**, Adresse: **Doerr & Reinhart**, **Worms a. Rhein**.
- Boehringer Sohn, C. H.**, **Niederengelheim a. Rhein**.
- Denninger Carl**, Lederfabrikant, **Lorsbach im Taunus**.
- Dierdorf Heinrich**, Färbereitechniker der **Bad. Anilin- und Soda-Fabrik**, **Ludwigshafen a. Rhein**.
- Dreyfuss, Isidor**, **Liebigstrasse 51**, **Frankfurt a. Main**.
- Güdel Lothar**, Adresse unbekannt.
- Herrmann Franz, junr.**, Lederfabrikant, **Erfurt**.
- Hugendubel, Adolf**, in Firma **Carl Feuerlein**, **Feuerbach bei Stuttgart**.

Knoch, Fritz, Hirschberg a. d. Saale.
Knoch, Max, Lederfabrikant, Hirschberg a. d. Saale.
Lans, J. L., Ing.-chimiste, 124 Oude Delft, Delft, Holland.
Mensing, Willy Eschwege.
Ostern, Wilhelm, Färbereitechniker der Firma Leop. Cassella & Co., Mainkur bei Frankfurt a. Main.
Reinhart, Nikolaus Ludwig, in Firma Doerr & Reinhart, Lederwerke, Worms a. Rhein.
Renner, Carl, i. F. Carl Feuerlein, Feuerbach bei Stuttgart.
Renner, Hermann, Billhorner-Canal-Strasse, Hamburg.
Rogowski, Ignatz, Lederfabrikant, Gnesen.
Sager, John, Karlstrasse 59, Neumünster in Holstein.
Schlesinger, Hans A., i. F. Eschweger Lederwerke Schmidt & Co., Eschwege.
Schulz, Ernst L. C., Direktor der Turner Co., G. m. b. H., Frankfurt a. Main.
Stecher, Max, Lederfabrikant, Freiberg in Sachsen.
Strasser, Ludwig, Vertreter der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Oberursel bei Frankfurt a. Main.
Tomulesci, V., Ing.-chimiste, Tanneries Gr. Alexandresco, Splaiul Bolintineanu, Bukarest (Rumänien).
Veit, Paul, Chemiker bei L. Buchholz, Lederfabrik, Bromberg.

Scandinavia. Skandinavien. Scandinavie.

Members: Ordentliche Mitglieder: Membres effectifs:

Boegh, Valdemar, St. Kannikestræde 61, Kjøbenhavn K., (Denmark, Dänemark, Danemark). Corr. Secr. for Scandinavia. Korr. Sekr. für Skandinavien. Secr. corr. pour la Scandinavie.
Proffe, Th., Gefle, (Sweden, Schweden, Suède).

Associates: A. o. Mitglieder: Membres associés:

Edlund, Torsten, Simrishamn (Sweden, Schweden, Suède).
Ekelin, Einar, Västervik (Sweden, Schweden, Suède).
Matton, Emil, Lederfabrikant, Gefle (Sweden, Schweden, Suède).
Tillberg, Eric W., Superintendent der Extraktwerke Herren Tillberg & Co. Västervik (Sweden, Schweden, Suède).

France.

Membres effectifs (M. A. I. C. I. C.)

Abt, Dr. E., 4 rue César-Franck, Paris.
Andouard, Pierre, directeur de l'institut agricole, Nantes.
Bellart, Marcel, 86 rue Monge, Paris.
Bouchez, Maurice, 3 Boulevard St. Germain, Paris.
Bruel, Etienne, Souillac. Lot.
Caffin, Augustin, 10 rue Cadet, Paris.
Chambard, Paul, Ing.-chimiste chez Ms. Enault & Co., 50 rue Beaunier, Paris.
Chevraux, Georges, Ingr.-chimiste aux Usines de Champlan, Follie près Bastia, Corse.
De la Bruère, André, directeur, 76 rue de la Bastille, Nantes.
Gagnard, André, Ing.-chimiste, 19 rue Beaurepaire, Paris X. Trésorier de la Section française de l'A. I. C. I. C.
Gerin, Frédéric, Ingr.-Chimiste chez M. E. Meyzonnier fils, Annonay, Ardèche.

- Guyot, Lucien**, Tanneur, **Longjumeau**, Seine et Oise.
- Jouve, Adolphe**, Ingenieur-chimiste, 1 et 3, Boulevard St. Germain, **Paris**.
- Korsak Pierre de**, Ing.-chimiste, 55 rue de Malleville, **Enghien les Bains**, Seine et Oise.
- Lombardet, François**, 41 Avenue des Ponts, **Lyon**.
- Loos, Charles Robert**, Directeur, Etablissements Placide Peltereau, Enault & Cie., **Château-Renault** (Indre et Loire).
- Meunier, Louis**, Prof. Dr., Institut de chimie de l'Université, 67 rue Pasteur, **Lyon**. Président de la Section française de l'A. I. C. I. C. Trésorier d'honneur de l'A. I. C. I. C.
- Monnet, Charles**, 179 Route de Genas, **Villeurbanne**, Rhône.
- Muller, P.**, Professeur, à l'université, 31 rue V. Hugo, **Nancy**.
- Noyer, J.**, Fabricant d'extraits, **St. Sauveur de Montagut**, Ardèche.
- Ottenheim, P.**, 73 rue Duplessis, **Versailles**.
- Peltereau, Placide**, Président du Syndicat général des Cuirs et Peaux de France, **Paris**. Membre effectif „honoris causa“. Président d'honneur de la Section française de l'A. I. C. I. C.
- Prévot, Jules**, 16 Rue de Belzunce, **Paris**. Secrétaire correspondant pour la France. Vice-Président de la Section française de l'A. I. C. I. C.
- Rey, A.**, **La Rochette**. Savoie
- Rigot, Antoine**, Ingr.-chimiste chez M. M. Reynier frs., rue Maréchal Dode, **Grenoble**, Isère.
- Roy, Edouard**, 28 Rue de Châteaudun, **Paris**.
- Schell, E.**, Ing.-chimiste, 61 rue St. Quentin, **Le Havre**.
- Thuau, Urbain, J.**, Directeur du laboratoire spécial pour les Industries du Cuir, 54 rue de Bondy, **Paris**. Secrétaire de la Section française de l'A. I. C. I. C.
- Vignon, Léo**, Professeur de l'Université et Directeur de l'École Française de Tannerie, **Lyon**. Président d'honneur de la Section française de l'A. I. C. I. C.
- Vourloud, Gustave**, Ing., Directeur technique des Tanneries Lyonnaises **Oullins**, Rhône.
- Vourloud, Henri**, Ing.-chimiste des tanneries Lyonnaises, **Oullins**, Rhône.

Membres associés :

- Amalric**, **Saint-Amans-Soult**, Tarn.
- Belujon**, Tanneur, **Gueret**, Creuse.
- Bertrand**, 7 Avenue de la gare, **Millau**, Aveyron.
- Brugerolles, Jean**, **St. Hippolyte du Fort**, Gard.
- Brun, Jean Baptiste**, Ingr.-chimiste, tanneur, **Bort**, Corrèze.
- Buzot, Charles**, Ing.-chimiste, 122 rue St. Germain, **Pont-Audemer**, Eure.
- Cloutier**, per adr. M. Lutz G. Krempf, 3 rue Dieu, **Paris**.
- Colas, Eugène**, 23 rue d'Angoulême, **Paris**.
- Combe**, Tanneur, Rue de Poissioniers, **St. Denis**, Seine.
- Dubosc, Georges**, Extraits Tanniques, **Le Havre**.
- Felix, Beaud**, tanneur, **Rumilly**, Haute Savoie.
- Fournier, Alfred**, Ingr.-chimiste, 50 Cours Vitton, **Lyon**, Rhône.
- Gobley, M.**, Ingr.-chimiste, 116 avenue Emile Zola, **Paris XV**.
- Guillard, Robert**, Ingr.-chimiste, 135 Boul'd. Voltaire, **Paris XIIème**.
- Henry, André**, tanneur, **Soissons**, Aisne.
- Henry, Pierre**, Ingr.-Directeur de la Soc. centr. des Prod. chim. et Extraits tann. de l'Aveyron, **Penchot**, Aveyron.
- Herrenschmidt, M. C.**, 39 Rue de la Grange aux Belles, **Paris**.

Huc, 35 Avenue de Labruguière, Mazamet, Tarn.
Hugonin, G., 12 Place Raspail, Lyon.
Huillard, 7 Rue Salomon de Rothschild, Suresnes, Seine.
Jossier, Gabriel, 19 rue Béranger, Paris.
Lagier, Charles, tanneur, Pontarlier, Doubs.
Lamarche, 57 Rue Pierre Corneilli, Lyon.
Landini, Jules, 29 Avenue Friedland, Paris.
Luc André, Tanneur, Nancy.
Mazau, Jean, Chimiste, 68 rue Botzaris, Paris.
Meyzonnier, Eugène, Mégissier tanneur, Annonay, Ardèche.
Petitpont, Jean, Choisy le Roi.
Pineau, 118 Avenue Beaudin, Limoges, Haute-Vienne.
Poullain M., 99 Rue de Flandre, Paris.
Prévot, M., 16 Rue de Belzunce, Paris.
Regnier, 36 bis, Cours Morand, Lyon, Rhône.
Rey, Louis, fabricant d'extraits, La Rochette, Savoie.
Terray, Henry, Mégissier, Rue du Dauphiné, Grenoble, Isère.
Thiers, Léon, Ingr.-chimiste, Professeur au collège de Millan, Millan, Aveyron.
Tribollet, Henri, 40 Quai St. Vincent, Lyon.
Vallier, M., Tanneur, Grenoble, Isère.
Watrigant, Henri, 80 Quai de la Baon, Deûle, Lille.

Belgique.

Membres effectifs: (M. A. I. C. I. C.)

Camerman, Ing., 31 Square Guttenberg, Bruxelles.
Godfrind, V., Capitaine, 144 Avenue de la Couronne, Bruxelles, Président de la Section belge.
Nicolas, Ingénieur, Maliny.
Nihoul, Prof. Dr. Ed., Waremme près de Liège.
Waentig, Dr. Rudolf, Directeur techn. de la Soc. Anon. des Prod. Tann. Hemixem-lez-Anvers.
Wauters, Prof. Dr. J., Waremme près de Liège. Secrétaire correspondant pour la Belgique. Secrétaire de la Section belge.

Membres associés.

Allen, C., Directeur de la Soc. Anon. des Prod. Tann., Hemixem-lez-Anvers.
Borghstijn, A. J., Doetinchem, Hollande.
Bouvy, Dr. Alex., tanneur, quai de l'abattoir, Liège.
Feldheim, Hermann, Saventhem lez Bruxelles.
Feldheim, Maxim, 7 Rue du gouvernement provisoire, Bruxelles.
Hammersley, W. S., Soignies.
Jamolet, Maxime, tanneur, Prof. à l'école de tannerie, Quai des tanneurs, Liège.
Limborg Georges, tanneur, Vireux-Molhain, Dép. des Ardennes (France).
Plisnier, Emile, Direct.-gérant de la Soc. de la tannerie de l'Azoff, Taganrog (Russie).
Stettner, M., Directeur, 104 Boulevard du Nord Bruxelles.
Thiry, L., tanneur, Rue de Liverpool, Bruxelles.
Vandervelpen, Charles, tanneur, Waremme près de Liège.

Italy.	Italien.	Italie.
Members:	Ordentliche Mitglieder:	Membres effectifs:
	<i>(M. A. I. C. I. C.)</i>	
Andreis, Cav. Ettore, Via S. Vito 15, Milano.		
Baldracco, Cav. Prof. Dott. Giacinto, direttore della Conceria Scuola Italiana, Via Amedeo Peyron 4, Torino, Secretary of the Italian Section — Sekretär der Italienischen Sektion — Secrétaire de la Section italienne.		
Beltrami, Luigi, Ingegnere, Omegna.		
Carini Frederico, Ing. Chim., Via Torchio No. 4, Milano.		
Carta Satta, Dott. Carlo, Garessio, Prov. di Cuneo.		
Cattaneo, Achille, Direttore Cinghificio Bergamasco, Bergamo.		
Dufour, Dott. Lorenzo, Salita Sta Brigida 10, Genova.		
Gansser, Dott. Aug., Garessio, Prov. di Cuneo.		
Garelli, Prof. Dott. Felice, Poggioreale 39, Napoli.		
Gianoli, Prof. Giuseppe, Via Lentasio 1, Milano.		
Lepetit, Cav. Dott. Rob., Via Carlo Porta 2, Milano. Vice-President of the I. A. L. T. C. Corresp. Secretary for Italy — Vice-Präsident des I. V. L. I. C. Korrespondenzsekretär für Italien — Vice-Président de l'A. I. C. I. C. Secrétaire correspondant pour l'Italie.		
Schiaparelli, Dott. Cesare, Madonna di Campagna, Torino.		
Spigno, Mario, 10 Via Monticelli, Genova.		
Vesely, Franz, Ing. Chem., Corso Oporto 29, Torino.		

Associates:	A. o. Mitglieder:	Membres associés:
Barrett, Arthur A., Messina, Sicilia.		
Bocciardo, Ettore, Conceria Sebastiano Bocciardo, Genova.		
Durio Secondo, Presso Conceria Fratelli Durio, al Fortino, Torino.		
Gansser, J. Rudolf, 4 Via principe Umberto, Milano.		
Gilardini, Alfredo, Torino.		
Lepetit, Dr. Emilio, (Lepetit, Dollfuss e Gansser) Milano.		
Norsa Adolfo, (Eredi di Isaia Norsa) Via Giuseppe Rovani No. 11, Milano.		
Olivari, Cav. Aristide, Conceria Fratelli Olivari, Genova.		
Romana, Cav. Camillo, Ditta Fratelli Romana, Torino.		
Zucchetti, Adolfo, Via Vittoria 49, Milano.		

Oesterreich-Ungarn.

Ordentliche Mitglieder: (M. I. V. L. I. C.)

Adler, Ignaz, Direktor der Nasic Extraktfabrik, Susine-Gjurgjenovac bei Nasic, Slavonien.
Bergmann, Julius, Ing.-Chemiker d. Nasic Extraktfabrik, Susine-Gjurgjenovac bei Nasic, Slavonien.
Eitner, Wilhelm, Direktor, Regierungsrat, K. K. Versuchsanstalt für Lederindustrie, Linke Bahngasse 9, Wien III/I. Präsident der österr.-ung. Sektion.
Förster, Karl, Direktor, Erszeg-Ujvar, Ungarn.
Grasser, Georg, Ing.-Chemiker, I. Bürgergasse 14, Graz, Steiermark.
Hoenig, Josef jun., Aussig a. d. Elbe, Böhmen.
Jedlicka, Jan, Chemiker der Mitrowitzer Extraktfabrik Mitrowitz, Slavonien.
Jurenka, C., Ingenieur, Wilsdorf bei Bodenbach a. d. Elbe, Böhmen.
Koblic, Josef, Hybernergasse 20, Prag, Böhmen.

- Kopecky, Ferdinand K.**, Techn. Direktor der Lederwerke A. & J. Nejedly, Kuklena bei Königgrätz, Böhmen.
Levit, Dr. Otto, Pilsen, Böhmen.
Neuner, Dr. Franz, Ing.-Chemiker, Linke Bahngasse 9, Wien III/1. Korrespondierender Sekretär für Oesterreich-Ungarn. Schriftführer u. Kassier der österr.-ungar. Sektion.
Pollak, Dr. Leopold, Chemisch-technisches & analytisches Laboratorium, Teplitzer Strasse 2b, Aussig a. d. Elbe, Böhmen.
Redlich, Dr. Albert, Wickenburggasse 23, Wien VIII/1.
Riethof, Oskar, Adr. Hch. Rindskopf & Söhne, Tschau bei Teplitz, Böhmen.
Schnabel, Dr. Richard, Hegelgasse 17, Wien I.
Schneider, Prof. Jos., Doc. an der böhmischen technischen Hochschule, Karlsplatz, Prag, Böhmen.
Silberstein, Dr. Arthur, Chemiker, Gerbextraktwerke Dr. Albert Redlich, Wilsdorf bei Bodenbach a. d. Elbe, Böhmen.
Skall, Adolf, Nagy Surany, Ungarn.
Smaic, Prof. Marco, K. K. Versuchsanstalt für Lederindustrie, Linke Bahngasse 9, Wien III/1.
Stodola, J., Chemiker, Agram, Croatien.
Wiesenberger, Leo, Zebra, Böhmen.
Wladika, Prof. Julius, K. K. Versuchsanstalt für Lederindustrie, Linke Bahngasse 9, Wien III/1.

Ausserordentliche Mitglieder:

- Allina, Friedrich**, i. F. Brüder Allina, Glockengasse 2, Wien.
Bednarz, Guido, Lederfabrikant, Triest.
Budischowsky, Wilhelm, Lederfabrikant, Iglau, Mähren.
Bum, Richard, in Firma Robert Wolfram, Czerninplatz 7, Wien II/2.
Drucker, Robert, Stubenbastei 12, Wien I.
Essen, Ed. von, Direktor der Gerbstoffe-Fabriks-Aktien-Gesellschaft, Fiume, Ungarn.
Freud, Ernst, Lederfabrikant, Pressburg, Ungarn.
Geipel, Joh. Ad., Lederfabrikant, Fleissen bei Eger, Böhmen.
Gerhardus, Fritz, Kommerzialrat, Lederfabrikant, Wien.
Grünberger & Seidel, Gerbstoffextraktfabrik, Grottau, Böhmen.
Hepburn, F. W., techn. Direktor der Eichen-Extraktfabrik, Zupanje, Slavonien.
Hildebrand, Josef, Gerbereichemiker, Theodor Körnerstr. 49, Graz, Steiermark.
Leiner, Julius, Stubenbastai 12, Wien I.
Machaczek, Jan, Direktor, Dalnitzkaja 44, Odessa, Russland.
Novac, Felix, Betriebsleiter, via Singapore, Indragiri, Sumatra.
Nussbaumer, Hans, Direktor der Marko Lederfabrik, Rozsnyo, Comitat Gömör, Ungarn.
Pick, Rudolf, Lederfabrikant, Wildenschwert, Böhmen.
Policky, Franz, Jaromer, Böhmen.
Proschaska, Ladislaus, Platnergasse, Prag, Böhmen.
Sabinsky, Eduard, Gerbereitechniker, Adr. Lederfabrik Gerhardus, A.-G., Handelsquai 94, Wien II.
Schoenberger, Ed., i. F. S. Schoenberger & Sohn, Lieben bei Prag, Böhmen.
Schweber, Leo, Herausgeber der „Allgemeinen Gerber-Zeitung“, Praterstrasse 13, Wien.
Spiegler, Robert, Biberstrasse 5, Wien.
Stadler, J., in Firma J. Stadler & Co., Degras-Fabrikanten, Wenzelsplatz 18, Prag, Böhmen.
Wendt, Otto, Disponent der Firma Grünberger & Seidel, Grottau, Böhmen.
Wolf, Robert, Lederfabrikant, Schlackenwert bei Karlsbad, Böhmen.

Spain.**Member:****Fontana, Alberto, Barcelona.****Spanien.****Ordentliches Mitglied:****Espagne.****Membre effectif:****Associates: Ausserordentl. Mitglieder: Membres associés:****Herranz y Lamich, Vie., Adresse inconnu.****Fernandez Médiéro, Mathias, Ing.-chimiste, 48 rue San Juan, Badajoz.****United States of America.****Members: (M. I. A. L. T. C.)****Adriance, J. S., Williamstown, Mass.****Alsop, W. K., Ridgway, Penna.****Clafin, A. A., chemist to the Avery Chemical Co., 88 Broad Str., Boston, Mass.****Dreyfus, Dr. J., chief chemist to Messrs. Schoellkopf and Co., Buffalo, N. Y.****Eachus, Charles, chemist, 323 Academy Street, Newark, N. J.****Fiebing, J. H., c/o Fiebing Chemical Co., Milwaukee, Wis.****Hoppenstedt, A. W., Elk Tanning Co., Ridgway, Penna.****Kerenyi, Dr. E., Erie Chemical Works, Erie, Penna.****Kerr, G. A., c/o Messrs. J. H. Heald and Co., Extract Manufacturers, Lynchburg, Virginia, Vice-President of the American Section.****Langmuir, F. Leighton, 350 Bloor Street, West, Toronto, Ont., Canada.****Mosbaugh, F. R., chemist to the Anglo-Canadian Leather Co., Ltd., Huntsville, Ontario (Canada).****Mosser, Thomas J., c/o. J. K. Mosser, Newbury Station, Williamsport, Pa.****Nichols, M. F., 697 Cherry Street, Grand Rapids, Mich.****Norris C. W., 122 Pearl Street, New-York City.****Phelan, J. W. Chemist at the Massachusetts Inst. of Tech., Boston, Mass.****Reed, H. C., c. o. Stamford Mfg. Co., Stamford, Conn. President of the American Section.****Russell, Joseph H., 431 Battery Street, San Francisco, California.****Small, Fritz H., 722 Pleasant Street, Worcester, Mass., Corresponding Secretary for the U. S. A. Secretary and treasurer of the American Section.****Smoot, C. C. North Wilkesboro, N. Carolina.****Teas, William, H., chief chemist to the United States Leather Co., Ridgway, Penna.****Veitch, F. P., Leather & Paper Laboratory, United States Department of Agriculture, Washington, D. C.****Wilson, H. T., 433 West Main Str., Lockhaven, Pa.****Yocum, John, H., 323 Academy Street, Newark N. J.****Associates:****Cutler, F. H., 183 Essex Street, Boston, Mass.****Jacobsen, R. C., Editor of „Hide and Leather“, 154, Lake Street Chicago, Ill.****Klipstein, E. C., 122 Pearl Street, New-York City.****Trostel, Gustav I. A., c. o. Albert Trostel and Sons, 612 Commerce Str. Milwaukee, Wis.****Vom Berge, Henry, c. o. Schoellkopf and Co., Perry and Mississippi Streets, Buffalo, N. Y.****Members, Ordentl. Mitglieder, Membres effectifs 211****Associates, Ausserordentl. Mitglieder, Membres associés . . 164****375**

No. 391.

Collegium.

15. I. 1910.

International Association of Leather Trades' Chemists.

Commission for the Preservation, Cure and Disinfection of Hides and Skins 1909.

President: Professor H. R. Procter, M. Sc. F. I. C. The University, Leeds.

Chairman: Alfred Seymour-Jones, Pendower, Wrexham.

Members: Dr. Gordon Parker, 176, Tower Bridge Road, London S. E.
J. T. Wood, 62, Park Road, Nottingham.

H. G. Crockett, „Wanona“, 54 Genesta Road, Westcliff-on-Sea
C. E. Parker, Penketh Lodge, Warrington.

M. Nierenstein, Ph. D., The University, Bristol.

Howard Priestman, Hill Foot, Ben-Rhydding, near Leeds.

John E. Griffiths, Dyvatty Street, Swansea.

M. A. R. Panniker, M. A., B. Sc., University, Leeds.

Prof. Dr. Edmund Stiasny, The University, Leeds.

Prof. E. R. Watson, M. A. F. C. S. Dacca College, India.

Karl Detyner, Cohn Bros. & Fuchs, Calcutta.

I. Frerichs, Schröder, Schmidt & Co., Calcutta.

Cav. Prof. Dott, G. Baldracco, Via Amedeo Peyron 4, Turin, Italy.

Dr. Ing. H. Arnoldi, Weinheim, Baden.

Fritz Roser, Feuerbach, Germany.

Fritz Kircher, Asselheim, Rheinpfalz.

Theodor Roser, Esslingen a. Neckar.

Karl Schorlemmer, Sebastian-Münster-Strasse 28, Worms a. Rh.

Dr. Georges Abt, Pasteur Institute, Paris.

Prof. L. Meunier, 67 Rue Pasteur, Lyon.

Prof. M. Clement Vaney, L'Université, Lyon.

Henri Vourloud, Tanneries Lyonnaises à Oullins (Rhône).

Fréd. Gerin, Maison E. Meyzonnier, Annonay, Ardèche.

Prof. K. Toyomaru, Asakusa, Tokyo, Japan.

S. Miyoshi c/o Nitson Hikaku Kaisha Miarami-Senju.

S. Naito, c/o Toyo, Sukaku, Kaisha, Toyosaki-Maru, Nichinari-Gun, Osaka.

The names of American and Australian Members will be announced later.

The references under which it is proposed to work are as follows:

1. To collect information as to the various methods of cure and preservation employed throughout the world.
2. To investigate the methods authorised, or recommended for disinfection.
3. To devise or recommend a method, or methods, for Preserving, Curing, and Disinfecting, Hides, Skins etc.

4. To issue a report thereon.

5. In regard to No. 1. I have to ask the members to collect and forward to me such information, as they may collect, at as early a date as possible, in order that same may be transmitted to the various members.

No. 2. Will members pursue investigations into authorised and other methods of disinfection prevailing in various countries and transmit the results to me when completed for retransmission to the various members.

No. 3. Will the members, pursue investigations under this head:

Preservation. This implies preservation of the hide or skin immediately after slaughter, to arrest decomposition either pending permanent cure or until sold to the local tanner.

Cure. By this is meant the permanent cure in order to insure perfect preservation during long storage or oversea shipment.

Disinfection. Is the absolute sterilization of all germ life both at the time of primary disinfection and subsequently during the period of storage.

It will of course be understood that no method of Preservation, Cure or Disinfection can be recommended which in any degree decreases the value of the Hide or Skin, or is difficult, expensive, or dangerous to the workers, or increases the difficulties within the Tannery.

I shall be glad to hear from my Colleagues at an early date.

Alfred Seymour-Jones, Chairman.

Le déchaulage des Peaux en tripe.

The Dettming of Pelt. — Ueber die Entkalkung der Blässen.

Par ETTORE GIUSIANA

chimiste Industriel; chimiste Conseil de Tannerie.

Reçu par la rédaction le 17. XII. 1909.

Le déchaulage des peaux en tripe joue un rôle très important dans la tannerie. Le déchaulage bien fait, bien exécuté signifie l'assurance d'une bonne réussite, soit pour le rendement en cuir, soit pour la beauté du fleur.

Tout le monde sait qu'un préalable déchaulage tout simplement à l'eau douce courant avec l'employe du tonneau, élimine la plus grande partie des savons calcaires, si on a le soin auparavant d'éliminer par voie mécanique au chevalet la crasse graisseuse. — Enfin on fait suivre la purge chimique, proprement dite, c'est à dire l'élimination et la décomposition des dernières traces des savons calcaires, les sulphures alcalins, la chaux libre dans l'état de carbonate, hydrate; employant souvent, soit les acides minéraux, tels que, l'acide sulfurique, chlorhydrique; soit les acides organiques tels que l'acide lactique, formique, acétique etc.

Les acides minéraux s'ils ne sont pas employé avec des soins et des précautions, sont souvent dangereux aux peaux, tandis que les acides organiques

ne donnent jamais des résultats très satisfaisants, et le prix de revient est souvent très cher.

J'ai étudié cette question d'une manière pratique et dans le même temps économique, dans le but d'arriver à un déchaulage complet et obtenir le gonflement nécessaire pour absorber rapidement les extraits tannants, et avoir ainsi des bons rendements en cuir.

Mon procédé est tout simplement fondé sur la production du gaz sulfureux à l'état naissant à la surface et dans l'intérieur des peaux.

Les avantages du procédé sont les suivantes :

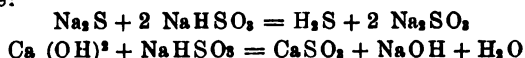
- 1° Décomposition des sulphures alcalins.
- 2° Solubilisation de la chaux donnant des produits très solubles dans l'eau.
- 3° Blanchiment et gonflement de la peaux qui doit supporter directement le travail de tannage rapide.

Mode opératoire.

Les peaux bien purgées par voie mécanique et après rinçage dans l'eau courant sont traitées pendant environ une demi heure avec une certaine quantité de bisulphite de soude à 35° Bé et cette quantité varie si les peaux sont lourdes ou légères.

Pour ce premier traitement nous allons voir développer les suivantes réactions chimiques.

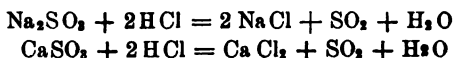
1° Phase :



C'est à dire, le bisulphite attaque les sulphures alcalins, et l'hydrate de chaux avec formation de sulphite de soude neutre, sulphite de chaux soluble soude caustique qui décompose les savons calcaires, et dégagement d'acide sulfhydrique.

Après la demi heure de ce traitement, on introduit dans le tonneau au moyen de l'arbre creux la quantité théorique d'acide chlorhydrique commercial (le plus possible exempt de traces de fer) bien dilué avec de l'eau et très lentement; et on fait tourner les peaux pendant une demi heure.

La 2° Phase donne les suivantes réactions chimiques :



Un très léger excès de HCl nous assure l'élimination de la chaux sous forme de chlorure de chaux très soluble dans l'eau. Nous avons en liberté du chlorure de sodium qu'il n'est point nuisible aux peaux; et enfin de l'acide sulfureux, qui gonfle les peaux, donne du blanche, enlevant les tâches noires dues au sel, et aux polysulphures alcalins. Dans ces conditions de travail on peut être sur que le déchaulage est parfait et il n'importe rincer les peaux après ce traitement.

Pour s'assurer pratiquement que le déchaulage a été bien conduit il suffit de voir par voie qualitative le trouble qu'on observe dans un verre à essai avec les reactifs ammoniacque et oxalate ammonique, avant et après le déchaulage, employent le liquide du tonneau,

Mon procédé employé dans diverses tanneries a donné toujours des très bons résultats et actuellement on l'emploie sur grande échelle. Si on opère avec de l'eau à la température de 18–20° C. les réactions s'achèvent plus vite.

Le prix de revient des réactifs employés pour 100 kg de tripe est d'environ Fcs. 0,40–0,50.

Turin, 16 Décembre 1909.

Ueber die Vorgänge bei der Lederbildung.*)

What takes place in the formation of Leather. — Ce qui se passe pendant la formation du cuir.

Von Dr. W. FAHRION.

Die Substanzen, denen die Fähigkeit zukommt, die tierische Haut in Leder zu verwandeln, zeigen in ihrem sonstigen Verhalten grosse Unterschiede. Dieser Umstand wurde von Fr. Knapp, dem Begründer der wissenschaftlichen Gerbereichemie, als ein Beweis für die physikalische Natur des Gerbeprozesses aufgefasst. Auf Grund einer früheren Arbeit¹⁾ kam ich zu der abweichenden Ansicht, dass die Gerbung in ihrem wesentlichen Teile auf chemischen Prozessen beruhe, und dass allen Gerbstoffen gemeinsame chemische Merkmale zukommen. Als ein solches Merkmal erschien mir die Fähigkeit, Sauerstoff abzugeben, und zwar entweder schon vorhandenen oder solchen, der während des Verlaufs der Gerbung vom Gerbmittel infolge Peroxydbildung aus der Luft aufgenommen wird. Ich habe daher die Behauptung aufgestellt, dass bei jeder richtigen Gerbung eine Oxydation der Hautfaser stattfindet, und dass das Leder als ein Salz der oxydierten Hautfaser anzusprechen sei. Ich habe aber am Schlusse meines damaligen Artikels zugegeben, dass der obige Satz noch weiterer Begründung bedürfe und vielleicht einer eingehenderen Forschung nicht in seiner Gesamtheit standhalte. Ueber die Resultate dieser eingehenderen Forschung möchte ich nachstehend berichten. Seit Beginn der Versuche sind vier Jahre verstrichen, und die Resultate lagen zum grösseren Teil schon vor, als die Arbeiten von E. Stiasny²⁾, sowie von Meunier und Seyewetz³⁾ erschienen.

A. Sämischgerbung.

Das Sämischleder habe ich definiert als ein Salz, bei welchem die teilweise oxydierte Hautfaser die Rolle der Base, eine ungesättigte und ebenfalls teilweise oxydierte Tranfettsäure die Rolle der Säure spielt.

Zur Fortsetzung meiner früheren Versuche veranlasste mich in erster Linie eine Arbeit von J. Pässler⁴⁾ über das Japanleder. Dieses Leder

*) Nach gütigst vom Verfasser eingesandtem Sonderabdruck aus der „Zeitschrift für angewandte Chemie“, XXII. Jahrg. (1909). Heft 43, S. 2038 ff., Heft 44, S. 2185 ff. und Heft 45, S. 2187 ff.

1) Zur Theorie der Lederbildung, Z. f. angewandte Chem. 16. 665 (1903), und Collegium 1903, S. 253 ff.

2) Chem.-Ztg. 1907, 1218 u. 1270; Collegium 1908, 117.

3) Collegium 1908, 195.

4) Collegium 1906, 257.

wird bis heute ausschliesslich an einem bestimmten Platz in Japan (Jakagimura) hergestellt und, da es für gewisse Zwecke sehr geschätzt wird, auch nach Deutschland eingeführt. Der Gerbeprozess ist bekannt: Die Häute werden abwechselungsweise im Flusse gewässert, mechanisch bearbeitet, mit Rapsöl eingerieben, an die Sonne gelegt usw.; er dauert insgesamt 2—4 Monate. Es wurde früher vermutet, dass das Leder weissgar sei, indem unter dem betreffenden Flusse ein Alaunbett liege. Diese an sich schon unwahrscheinliche Vermutung konnte Pässler durch seine Analysen widerlegen: die Asche enthält nur Spuren von Tonerde. Im übrigen kam er zu dem Schlusse, dass „im Japanleder tatsächlich ein Leder ohne jeden Gerbstoff vorliege.“

Später hat sich auch W. Eitner⁵⁾ mit dem Japanleder beschäftigt. Auch er kommt zu dem Resultat, dass es „keinen Gerbstoff enthalte, sondern als zugerichtete Blösse anzusprechen sei.“ Dem Rapsöl wird nur die Eigenschaft zugeschrieben, das Stollen zu erleichtern. Die eigentliche Gerbewirkung soll der Sonne zukommen, welche, unterstützt durch die mechanische Bearbeitung, die Hautfaser in der Weise verändert, dass das fertige Produkt mit Wasser nicht mehr quillt und beim nachherigen Trocknen nicht hart wird.

Wenn Pässler und Eitner recht hätten, d. h., wenn es möglich wäre, ohne jede Mitwirkung eines Gerbstoffes Haut in Leder zu verwandeln, dann müsste selbstverständlich meine Oxydationstheorie, wie überhaupt jede chemische Gerbethorie, fallen. Indessen soll nachstehend gezeigt werden, dass das Japanleder in Wirklichkeit schwach sämischgar ist, indem das Rapsöl als Gerbstoff fungiert. Schon vor Jahren⁶⁾ habe ich gezeigt, dass sich bei der Sämischgerbung der Dorschlebertran durch andere Oele ersetzen lässt, indem es mir gelang, mit Hilfe von Leinöl ein dem gewöhnlichen Sämischleder ziemlich nahestehendes Produkt zu erhalten. Gemäss meinen früheren Ausführungen spielt die Jodzahl des betreffenden Oeles eine wichtige Rolle. Diejenige des Dorschtrans schwankt stark, man wird sie zu 140—170 annehmen können, diejenige des Leinöls liegt zwischen 160 und 180, und die Jodzahl des Rapsöles — bei uns zumeist Rüböl genannt — beträgt höchstens 110. Demgemäss wird die gerbende Wirkung des Rüböls nur eine geringe sein. Dieser Mangel wird aber teilweise ausgeglichen durch die intensive mechanische Bearbeitung, welche die notwendige, innige Berührung zwischen Gerbstoff und Hautfaser herbeiführt⁷⁾ teilweise durch das Sonnenlicht, welches, wie alle Autoxydationsprozesse, auch die Sämischgerbung ganz wesentlich beschleunigt, was den Praktikern schon lange bekannt ist.

Das zu den nachstehend beschriebenen Versuchen benutzte Japanleder wurde mir von meinem Freund Pässler in lebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt. Während normales Sämischleder gelb ist, ist das Japanleder, vermutlich infolge der bleichenden Einwirkung des Sonnenlichtes, rein weiss. Ein weiterer Unterschied ist, dass der Narben nicht entfernt wurde. Im übrigen ist das Japanleder weich und zülig und erinnert in seinem Habitus

⁵⁾ Gerber 1907, 337.

⁶⁾ Z. f. angew. Chem. 4, 635 (1901).

⁷⁾ Vgl. meinen Artikel: Gerbung und Färbung, Chem.-Ztg. 1906, 357, und Collegium 1906, S. 178 ff.

sowohl an weissegares, als an sämischgares Leder. Es wurde zunächst darauf geprüft, ob es überhaupt den Namen Leder verdient, und zwar, da mir damals die „Heiswasserprobe“^{*)} noch nicht zur Verfügung stand, gemäss der Knappschens Definition. Ein Stück Japanleder wurde über Nacht in kaltes Wasser gelegt. Es saugt sich mit demselben voll und unterscheidet sich in diesem Zustand nur wenig von nasser Rohhaut. Lässt man es aber an der Luft wieder trocknen, so wird es nicht hart und bleichig, wie Blässe, sondern — besonders nach einigem Stollen — wieder weich und geschmeidig, wenn auch nicht in demselben Masse wie das Original. Dasselbe Stück wurde nunmehr mit kaltem Aether erschöpfend ausgezogen und nach völligem Verdunsten des anhaftenden Lösungsmittels wiederum in Wasser gelegt. Nach dem Auftrocknen hatten Weichheit und Geschmeidigkeit noch mehr nachgelassen, aber das Stück war weder hart, noch bleichig, noch durchscheinend, es war immer noch Leder.

Wenn nun die Gerbung des Japanleders dem Rüböl zu verdanken ist, so darf das mit Aether ausziehbare Fett nicht mehr unverändertes Rüböl, es muss vielmehr oxydiertes Rüböl sein. Letzteres trifft in der Tat zu. Das gut zerkleinerte Japanleder lieferte bei der Extraktion mit Aether 5,25%^{o)} eines dicken gelben Oels. Zum Vergleich wurde auch ein dem Handel entnommenes Rüböl analysiert. Folgende Zahlen wurden gefunden:

	Rüböl	Oel aus Japanleder
Säurezahl	2,8	60,9
Jodzahl	100,1	36,0
Prozente Oxysäuren ¹⁰⁾	0,8	26,6

Alle Merkmale einer stattgehabten Autoxydation des Rüböls sind somit vorhanden.

Nach meinen früheren Angaben enthält nun das Sämischleder als eigentlichen Gerbstoff Oxyfettsäuren, welche, weil mit der Hautfaser chemisch verbunden, in Aether nicht mehr löslich sind, sondern erst nach der Verseifung mit überschüssigem alkoholischen Alkali in die Erscheinung treten. Ich nenne diese Art von Fettsäurederivaten zunächst „gebundene Oxysäuren“. Zu ihrer Bestimmung wurde das mit Aether ausgezogene Japanleder mit alkoholischer Kalilauge in Lösung gebracht, der Alkohol verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert, kurze Zeit gekocht und nach dem Erkalten quantitativ und unfiltriert in einen Scheidetrichter gebracht. Hier wurde sie zweimal mit Aether ausgeschüttelt, hierauf filtriert und der teilweise im Scheidetrichter, teilweise auf dem Filter unlöslich zurückgebliebene Rückstand mit warmem Alkohol behandelt. Die filtrierte alkoholische Lösung wurde eingedampft und der Rückstand nochmals mit absolutem Alkohol aufgenommen. Letzterer hinterliess die „alkohollöslichen gebundenen Oxysäuren“ in Form einer dunkelbraunen, amorphen, nahezu festen Masse. Der Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung (s. oben) liess sich durch Petroläther in zwei Anteile zerlegen, der lösliche

^{*)} Vgl. meinen Artikel: Ueber eine neue Methode der Lederprüfung, Chem.-Ztg. 1908, 888 und Collegium 1908, S. 495 ff.

^{o)} Pässler fand 4,6%, angesichts der primitiven Herstellungsweise wären natürlich auch grössere Differenzen erklärlich.

¹⁰⁾ In Petroläther unlöslich.

Anteil bildete einen gelben, der unlösliche einen roten Sirup. Alle drei Arten von gebundenen Oxyssäuren absorbierten nach Jod. Auf das Ausgangsmaterial zurückgerechnet, ergaben sich folgende Werte:

Gebundene Oxyssäuren	%	Jodzahl
In Petroläther löslich	0,47	47,2
In Aether löslich	0,44	31,3
An Alkohol löslich	0,39	27,3

Der Vollständigkeit halber wurde in einer besonderen Portion Japanleder auch noch der Gehalt an Feuchtigkeit und Mineralstoffen bestimmt, wodurch sich folgendes Gesamtbild ergab:

Wasser	16,4 %
Asche	0,5 %
Durch Aether ausziehbares Fett	5,2 %
Gebundene Oxyssäuren	1,3 %
Hautsubstanz	76,6 %
	<hr/>
	100,0 %

Der Gehalt von 1,3 % an eigentlichem „Gerbstoff“ erscheint zunächst gering, doch ist zu berücksichtigen, dass einerseits, wie schon erwähnt, dem Rüböl nur eine geringe Gerbewirkung zukommt, und dass andererseits auch normale, mit Lebertran gegerbte Sämischleder ähnliche niedrige Gehalte aufweisen können. Ich habe seinerzeit¹¹⁾ als Minimum 1,6 %, bezogen auf das lufttrockene Leder, gefunden und in guter Uebereinstimmung hiermit berechnen v. Schröder und Pässler¹²⁾ aus dem Stickstoffgehalt des mit Schwefelkohlenstoff extrahierten Sämischleders als Minimum 2,0 % der Trockensubstanz an „Gerbstoff“, und bei 16,4 % Wasser 1,7 %. Immerhin ist zu berücksichtigen, dass die Rohhaut, aus welcher das Japanleder hervorging, sicher auch schon eine geringe Menge „gebundener Oxyssäuren“ enthielt. Dies lehrte schon die Untersuchung eines Hautpulvers, welches nach dem Extrahieren mit Aether noch 0,70 % „gebundene Oxyssäuren“ ergab, wovon 0,52 % in Aether löslich. Noch durch einen weiteren Umstand wurde der „Gerbstoffgehalt“ des Japanleders verringert, wie die nachstehend beschriebenen Versuche zeigen.

5 g des obenerwähnten Hautpulvers wurden mit Hilfe von Petroläther in vier Portionen und in Zwischenräumen von acht Tagen mit insgesamt 0,9 g Rüböl imprägniert und nachher noch fünf Wochen unter zeitweiligem Umwenden an der Luft liegen gelassen, so dass der ganze, als Nachahmung des eingangs geschilderten Gerbeprozesses gedachte Versuch zwei Monate dauerte. Das nunmehr mit Aether ausgezogene Oel, sowie das entfettete Hautpulver wurden in bekannter Weise analysiert, die ursprünglichen Zahlen sind in Klammern beige setzt:

Säurezahl	5,8	(2,8)
Jodzahl	97,6	(100,1)
Oxyssäuren	3,1 %	(0,8)
Geb. Oxyssäuren in Aether löslich	0,50 %	(0,52)
Geb. Oxyssäuren, in Alkohol lösl.	0,25 %	(0,18)

¹¹⁾ Chem.-Ztg. 1895, 1002.

¹²⁾ Gerberchemie, S. 120.

Wie man sieht, war trotz der feinen Verteilung des Rüböls nur eine minimale Autoxydation desselben eingetreten. Dementsprechend war das Hautpulver auch nicht gegerbt, es hatte weder seine Farbe, noch seinen Gehalt an gebundenen Oxyssäuren geändert.

Ein besseres Resultat ergaben die aus dem Rüböl abgeschiedenen Fettsäuren. Nach meiner Theorie war dies voranzusehen, denn an der Autoxydation beteiligen sich ja lediglich die ungesättigten Fettsäuren, das Glycerin spielt dabei keine Rolle. Seine Entfernung dürfte auch aus dem Grunde vorteilhaft sein, weil den freien Fettsäuren infolge ihres ungleich niedrigeren Molekulargewichts wahrscheinlich ein höheres Diffusionsvermögen zukommt als ihren Triglyceriden.

20 g Hautpulver wurden mit den Gesamtfettsäuren aus 2 g Rüböl imprägniert und unter tunlichster Mitwirkung des Sonnenlichts zwei Monate der Luft ausgesetzt. Dabei war eine deutliche Veränderung des Geruchs und eine immer intensiver werdende Gelbfärbung des Hautpulvers zu konstatieren, welche letztere, als Beweis einer stattgehabten Gerbung, auch nach der Extraktion mit Aether bestehen blieb. Die Analyse des Aetherextraktes und des entfetteten Hautpulvers ergab folgendes:

Jodzahl	59,8	(102,5)
Oxyssäuren ¹³⁾	17,8%	(0,8)
Gebundene Oxyssäuren, in Aether löslich	0,67%	(0,52)
Gebundene Oxyssäuren, in Alkohol löslich	1,27%	(0,18)

Der eingetretenen Gerbung entsprach somit eine beträchtliche Autoxydation der Rübölfettsäuren, sowie eine Zunahme der gesamten „gebundenen Oxyssäuren“ um 1,24%. Da aber diesmal das Gerbemittel in Alkohol löslich war, so lag es nahe, das mit Aether erschöpfte Hautpulver auch noch mit Alkohol auszu ziehen. Die Gelbfärbung verschwand dadurch nicht, wohl aber ergab die Extraktion 0,74% „alkohollösliches Fett“ in Form einer braunen, schmierigen Masse. Daraufhin wurden natürlich auch das Hautpulver und das Japanleder auf „alkohollösliches Fett“ geprüft und im ersteren 0,32%, im letzteren 0,70% gefunden. Von den Substanzen, welche seither als „gebundene Oxyssäuren“ bezeichnet wurden, war somit durchweg ein Teil zu streichen, denn dass das „alkohollösliche Fett“ für den Gerbeprozess nicht von wesentlicher Bedeutung sein kann, beweist das Japanleder, indem es auch durch die Extraktion mit Alkohol nicht in Haut zurückverwandelt wird.

¹³⁾ Nach der Verseifung mit alkoholischer Lauge.

(Fortsetzung folgt.)

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Unserem verehrten Mitgliede, Herrn **Prof. Dr. C. Counciler**, Leiter des chem. Laboratoriums der Forstakademie in Hannoverisch-Münden wurde der Charakter als Geheimer Regierungsrat verliehen.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 392.

Collegium.

22. I. 1910.

Sur la détermination du tannin dans les liquides tannants au moyen du réfractomètre à immersion de Zeiss.

The estimation of Tannin in tan yard liquors by means of the Zeiss Immersion Refractometer. — Ueber die Bestimmung des Gerbstoffes in den Gerbebrühen vermittelst des Eintauchrefractometers von Zeiss.

Par Mrs. P. FALCIOLA et M. CORRIDI.

Reçu par la rédaction le 18. XII. 1909.

Depuis quelques années on cherche d'introduire le Réfractomètre à immersion „Zeiss“ dans l'analyse technique; on l'a proposé, récemment (Chem. Zeit. 1908 p. 350) pour le contrôle de la fabrication dans les distilleries et dans les brasseries à fin, d'obtenir avec précision et surtout avec une grande rapidité, le degré de fermentation des mûts; on l'a aussi proposé pour l'analyse des jus dans les sucreries, etc. Enfin Mr. Zwick (Chem. Zeit. 1908 p. 406; et Collegium 1908 p. 281) dans une intéressante publication a conseillé, pour la première fois, l'appareil de Zeiss dans l'analyse des liquides tannants. L'Auteur a bien ajouté que, pour établir si cette méthode d'analyse était vraiment susceptible d'être appliquée avec avantage, il fallait la soumettre, de plusieurs côtés, à des épreuves expérimentelles très étendues et nombreuses.

À peine nous a-t-il été possible de nous procurer un réfractomètre à immersion¹⁾ nous avons voulu contrôler la méthode qui serait certainement très avantageuse si elle pouvait faire épargner au chimiste les deux évaporations des liquides avant et après détannisation faite par la méthode du filtre à cloche de Procter, ou par celle de l'agitation, officielle de l'A. I. C. I. C. La détermination des résidus secs par évaporation, présente, comme on sait, des difficultés: il faut opérer toujours dans les mêmes conditions pour avoir des résultats concordants et il faut sécher les résidus pendant quelques heures dans l'étuve et avec beaucoup de précautions, ce qui rend la méthode assez longue.

Hammer (Dingl. Polyt. Jour. 1899 [49] p. 300), Muntz et Ramsbacher (Comptes Rendus 1874 [79] p. 300), Willon (Bull. Soc. Chim. Paris 1887 [47] p. 97), Carini (Ledermarkt Collegium 1904 p. 340), Herrenschmidt (Ledermarkt Collegium 1907 p. 67) ont bien cherché d'éviter les évaporations par des moyens divers et surtout en déterminant la densité des liquides avant et après la détannisation; mais aucune de ces méthodes n'a été adoptée en pratique.

¹⁾ Ce travail a été fini, il y a presque un an, peu après celui de Mr. C. Zwick et, dès le Mars dernier il a été présenté à la Commission italienne pour être inscrit dans les communications du Congrès de Chimie appliquée de Londres. Peu après, le Collegium a publié le travail de Mr. J. Sager (No. 24 avril, 1^{er} May 1909) qui a obtenu des résultats qui ne diffèrent pas beaucoup des nôtres.

Quand d'un liquide tannant on fait précipiter le tannin avec la poudre de peau, on obtient, non seulement une diminution de densité, mais aussi des variations d'autres propriétés physiques et surtout une diminution de la densité optique et, en conséquence, de son pouvoir de réfraction. Au moyen du réfractomètre „Zeiss“ de nouvelle construction on peut faire la mesure de l'index de réfraction avec beaucoup d'exactitude, même dans les liquides tannants colorés (à condition qu'ils soient toujours très limpides), comme l'a déjà démontré M. Zwick. L'instrument, en effet, nous permet d'apprécier exactement les décimes de division de l'échelle et, avec une certaine approximation, aussi les centièmes.

Nous avons expérimenté sur un certain nombre d'échantillons d'extraits tannants provenant des établissements des Frères Dufour (Gênes), Lépetit-Dollfus et Gansser (Gareasio) et d'autres fabriques, échantillons qui appartenaient aux collections de la R. Stazione Sperimentale per l'Industria delle pelli di Napoli.

On pèsait environ 10—15 g de ces extraits, on les portait en solution dans l'eau chaude et on aménait le liquide au volume d'un litre. Les solutions filtrées s'il était nécessaire, par aspiration à travers des bougies poreuses, étaient observées au réfractomètre avant et après detannisation. Celle-ci a toujours été effectuée avec la méthode du filtre à cloche „Procter“ à la quelle nous avons donné la préférence comme plus rapide; dans une autre portion du même liquide on déterminait, avant et après detannisation, en suivant rigoureusement les prescriptions, le résidu sec à l'évaporation. Nous obtenions ainsi la quantité de tannin déterminée par pesée et elle nous permettait de calculer le % du tannin qui correspondait, selon les divers extraits, à une division de l'échelle du réfractomètre.

Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau suivant:

(See Table page 23.)

Les résultats de ces expériences sont, en grande partie, assez concordants avec ceux de Mr. Zwick. Les équivalents réfractométriques qui nous avons trouvés pour les divers extraits sont compris entre les valeurs 0,170 et 0,180. Pour le quebracho la concordance avec les résultats de Mr. Zwick est presque parfaite parce que il trouve (en deux expériences) 0,169 et nous trouvons 0,168. Il y a, au contraire, une très sensible différence dans le cas des extraits de Mirabolani: tous nos échantillons donnaient, comme valeur moyenne, 0,171. Mr. Zwick cependant a trouvé 0,189 (avec deux expériences).

Dans le tableau suivant nous avons résumés les résultats qui ont été obtenus jusqu'aujourd'hui par les divers auteurs dans les recherches des équivalents réfractométriques.

(See Table page 24.)

M. Zwick a bien fait entrevoir la possibilité de pouvoir identifier, au moyen du réfractomètre, la nature des divers extraits. Si chaque matière tannante avait un équivalent réfractométrique particulier, cela serait sans doute possible et très intéressant pour l'analyse technique. Mais, jusqu'à présent il nous semble que cela ne résulte ni des expériences de Mr. Zwick, ni des nôtres. Les différences dans les équivalents réfractométriques sont toujours très petites et du même ordre de grandeur de celles qu'on rencontre parmi les échantillons

Extrait de	Gr dissous en un litre	Residu de l'évaporation pour 100 cc. de		Tannin en 100 cc. du liquide	Divisions de l'échelle réfractométrique du liquide		Divisions de l'échelle correspondantes au tannin pour litre	Divisions de l'échelle correspondantes au tannin pour 100 cc.	Tannin pour 100 cc. correspondant à une division de l'échelle	Equivalents moyens
		liquide non détannisé	liquide détannisé		non détannisé	détannisé				
Mirabolani . .	16.26	0.735	0.265	0.470	18.50	15.80	2.7	0.270	0.174	0.171
„ . .	11.46	0.454	0.308	0.146	17.19	16.35	0.80	0.080	0.172	
„ . .	13.69	0.528	0.196	0.332	17.50	15.60	1.9	0.190	0.174	
„ . .	11.52	0.444	0.164	0.280	17.19	15.40	1.75	0.179	0.160	
„ . .	12.23	0.474	0.140	0.334	17.49	15.55	1.90	0.190	0.179	
Vallonée . .	13.51	0.5579	0.210	0.3479	17.40	15.60	1.80	0.180	0.193	0.181
„ . . .	12.22	0.504	0.168	0.336	17.35	15.49	1.90	0.190	0.176	
„ . . .	11.64	0.484	0.140	0.334	17.40	15.55	1.85	0.185	0.186	
„ . . .	11.64	0.484	0.148	0.336	17.40	15.55	1.85	0.185	0.181	
„ . . .	11.64	0.484	0.198	0.286	17.40	15.83	1.57	0.157	0.182	
„ . . .	11.42	0.460	0.144	0.316	17.35	15.55	1.80	0.180	0.175	
„ . . .	12.20	0.490	0.142	0.348	17.55	15.65	1.90	0.190	0.183	
„ . . .	12.20	0.490	0.170	0.320	17.55	15.75	1.90	0.190	0.181	
„ . . .	11.88	0.486	0.168	0.338	17.40	15.55	1.85	0.185	0.181	0.170
Mimosa . . .	13.80	0.722	0.256	0.466	18.60	15.80	2.80	0.280	0.166	
„ . . .	11.97	0.606	0.268	0.338	18.10	16.10	2.00	0.200	0.169	
„ . . .	12.56	0.624	0.174	0.450	18.20	15.60	2.60	0.260	0.173	
„ . . .	11.53	0.572	0.116	0.456	18.18	15.50	2.68	0.268	0.170	
„ . . .	11.06	0.546	0.108	0.438	18.10	15.50	2.55	0.255	0.171	0.168
Quebracho . .	12.68	0.652	0.428	0.524	18.50	15.40	3.10	0.310	0.169	
„ . .	11.93	0.636	0.176	0.460	18.40	15.70	2.70	0.270	0.170	
„ . .	11.14	0.5936	0.164	0.4296	18.19	15.65	2.50	0.250	0.171	
„ . .	11.38	0.578	0.040	0.538	18.19	15.00	3.19	0.319	0.170	
„ (CAD)	12.62	0.284	0.058	0.226	16.60	15.20	1.40	0.140	0.161	0.177
Pin de Toscane	12.37	0.448	0.244	0.204	17.0	15.80	1.20	0.120	0.170	
Jaune de Cube	11.76	0.538	0.202	0.336	17.85	15.79	2.10	0.210	0.160	
Quercitron . .	13.01	0.504	0.292	0.212	17.50	16.30	1.20	0.120	0.176	
„ . .	12.03	0.424	0.120	0.304	17.25	15.55	1.70	0.170	0.178	
Châtaigner . .	12.51	0.586	0.200	0.386	17.95	15.79	2.20	0.220	0.179	0.176
„ . .	17.80	0.870	0.270	0.600	19.30	15.90	3.40	0.340	0.176	
Sumacs . . .	11.60	0.544	0.242	0.302	17.69	15.90	1.75	0.179	0.172	

	Zwick		Sager		Falcicola-Corridi		
	Números limites	Moyenne	Números limites	Moyenne	Números limites	Moyenne	No des experiences
Mirabolani	0.194 ÷ 0.195	0.1945	0.173 ÷ 0.195	0.184	0.160 ÷ 0.179	0.171	5
Vallonée	0.175	—	—	—	0.175 ÷ 0.193	0.181	9
Mimosa	—	—	0.152 ÷ 0.170	0.162	0.166 ÷ 0.173	0.170	5
Quebracho	bois 0.168	0.168	0.161 ÷ 0.176	0.167	0.161 ÷ 0.171	0.168	5
	extrait —	—	0.171 ÷ 0.187	0.180			
Quercitron	—	—	—	—	0.176 ÷ 0.178	0.177	2
Châtaigner	—	—	—	—	0.179 ÷ 0.176	0.1799	2
Pin de Toscane	écorce 0.192 ÷ 0.193	0.193	0.175 ÷ 0.198	0.187	0.170	0.170	1
	extrait	—	—	—			
Jaune de Cube	—	—	—	—	0.160	0.160	1
Sumacs	0.179 ÷ 0.182	0.181	0.179 ÷ 0.180	0.180	0.172	0.172	1

de la même matière tannante préparée en manières diverses, plus ou moins décolorée, et provenant de fabriques diverses. Cela résulte surtout de nos analyses des extraits de Vallonée.

R. STAZIONE SPERIMENTALE PER L'INDUSTRIA DELLE PELLI, NAPOLI.

Ueber die Vorgänge bei der Lederbildung.

What takes place in the formation of Leather. — Ce qui se passe pendant la formation du cuir.

Von Dr. W. FAHRION.

(Fortsetzung.)

Es verblieb im Hautpulver ein Rest von 0,38, im Japanleder ein Rest von 0,60 und in dem mit Rübölfettsäuren gegerbten Hautpulver ein Rest von 1,20% an Fettderivaten, welche sich durch keinerlei Lösungsmittel beseitigen liessen, sondern erst unter der Einwirkung alkoholischen Alkalis wieder in lösliche Produkte übergingen. Ich nenne derartige Derivate „maskiertes Fett“ oder „maskierte Oxyssäuren“. Da im Hautpulver schon 0,38% davon präexistieren, so beträgt die Zunahme bei der Gerbung mit Rübölfettsäuren nur 0,82%. Noch viel geringer ist sie bei der Gerbung des Japanleders, denn dass auch hier ein Teil der 0,6% schon in der Rohhaut vorhanden war, ist nicht zu bezweifeln. Dagegen musste es zweifelhaft werden, ob in der Tat die Gerbung des Japanleders dem Rüböl und einer minimalen Oxydation der Hautfaser zu verdanken ist. Da überhaupt eine derartige Oxydation auch für den eigentlichen Sämischprozess noch nicht strikte bewiesen war, so machten sich eingehendere Versuche über letzteren Prozess notwendig. Diese Versuche wurden auf Grund der Erfahrung mit Rübölfettsäuren ausschliesslich mit freien, flüssigen Fettsäuren ausgeführt. Ihre Löslichkeit in Alkohol macht ihre Anwendung zu einer sehr bequemen. Während nämlich in der Praxis die vegetabilischen und mineralischen Gerbstoffe ausschliesslich in wässriger Lösung zur Anwendung kommen, so dass die Haut während des ganzen Verlaufs der Gerbung ihren natürlichen hohen Wassergehalt (von ca. 80%)* beibehält und erst durch die nachfolgende Trocknung auf den niedrigen gebracht wird, ist dies bei der Sämischgerbung anders. Zwar tritt auch hier die Haut mit dem hohen Wassergehalt in den Gerbeprozess ein, denn den Ueberschuss vorher zu entfernen, ist nicht angängig, weil eben dadurch die Hautfasern zusammenkleben würden, und daher das Gerbemittel nicht eindringen könnte. Das Wasser muss vielmehr während des Gerbeprozesses entfernt d. h. sukzessive durch das Gerbemittel verdrängt werden. Diese Aufgabe wird den Neutralfetten dadurch erschwert, dass sie mit Wasser nicht mischbar sind. Es ist daher bei der praktischen Sämischgerbung eine intensive mechanische Bearbeitung der Haut (Walken) notwendig um dem Tran den Eintritt in die Poren zu erzwingen. Durch diese Behandlung muss aber begreiflicherweise der Zusammenhang der Fasern notleiden, und in der Tat zeigt ja das fertige Sämischleder zwar eine grosse Weichheit, aber nur eine geringe Reissfestigkeit und Wasserdichtigkeit. Die flüssigen Fettsäuren sind zwar mit Wasser auch nicht mischbar, wohl aber emulgierbar. Ausserdem sind sie in Alkohol löslich,

welcher somit bei der Gerbung eine vermittelnde Rolle spielen kann, indem er den Wasserschub der Haut löst. Bei Laboratoriumsversuchen wird man natürlich vorsorgen, die Haut schon vor der Gerbung zu entwässern oder, mit anderen Worten, sie zunächst alkoholgar zu machen.

Es wurden gleichzeitig vier verschiedene Gerbeversuche ausgeführt und zwar mit: a) Oelsäure, b) Rübölfettsäuren, c) Leinölfettsäuren, d) Tranfett-säuren. Die Oelsäure war ein käufliches Destillatolein, die drei übrigen Fett-säuren wurden aus den betreffenden Ölen durch Verseifung abgeschieden und durch längeres Stehen in der Kälte und nachheriges Filtrieren von den festen Fettsäuren, welche als Ballast aufzufassen sind, grösstenteils befreit. Ein grösseres Hautstück wurde über Nacht in Alkohol gelegt, hierauf in vier an-nähernd gleich grosse Teile zerschnitten und die letzteren 24 Stunden lang in eine überschüssige, etwa 10%-ige alkoholische Lösung der obigen Fett-säuren gelegt. Nach dem Herausnehmen wurden die Hautstücke nur gelinde abgepresst — wie die Analysen zeigen, gelang dies nicht gleichmässig —, hierauf an der Luft aufgehängt und durch zeitweiliges Ziehen, Dehnen, Stollen usw. der Prozess des Walkens so gut als möglich nachgeahmt und die Autoxydation beschleunigt. Der Gerbeprozess dauerte im ganzen 14 Tage. In allen 4 Fällen entstand Leder, welches auch beim Versuch a weich und zülig war und beim Anpressen an Filtrierpapier keinerlei Fettfleck gab. Die eine Hälfte der Versuchsstücke wurde längere Zeit in Wasser gelegt, an welches d gar nichts, c einen geringen und b und a einen beträchtlichen Anteil der Fettsäuren abgaben. Beim nachherigen Trocknen und geringen Stollen blieben aber alle 4 Stücke Leder. Die andere Hälfte der Versuchsstücke wurde mit Alkohol ausgezogen und im Verdunstungsrückstand die Jodzahl bestimmt. Aus der Abnahme der Jodzahl wurde, gemäss dem Verhältnis $J_2 : O_2$, die Menge des während der Gerbung aus der Luft aufgenommenen Sauerstoffs berechnet. Folgende Zahlen wurden gefunden:

	a	b	c	d
Durch Alkohol extrahierbar	23,10%	21,40%	11,80%	16,20%
Jodzahl der extrahierten Fettsäuren .	84,9	66,7	57,1	73,2
„ „ ursprünglichen Fettsäuren	84,7	152,6 ¹⁴⁾	180,5	137,1 ¹⁵⁾
In Reaktion getretener O, bezogen auf die lufttrockene, fettfreie Haut- substanz	—	2,60%	1,30%	1,350%

Von den extrahierten Hautstücken war a farblos, die übrigen drei waren gelb gefärbt. Dem entsprach auch das Verhalten bei der Wasserprobe: das Stück a erwies sich als völlig ungegerbt, es war hart, bleich und durch-scheinend geworden. Die drei übrigen Stücke dagegen blieben Leder, nur war der Grad der „Lederigkeit“ — ich finde keinen besseren Ausdruck — verschieden und entsprach genau der obigen Reihenfolge. Da ich damals die Heisswasserprobe noch nicht ausgearbeitet und ausserdem auch versäumt hatte, ein Stück Haut zur Bestimmung des darin schon vorhandenen „maskierten Fettes“ zurückzubehalten, so wurden die extrahierten Haut- und Lederstücke nicht weiter untersucht. Die erhaltenen Resultate genügen zu folgenden Schlüssen:

¹⁴⁾ Durch das Stehenlassen in der Kälte wird auch die Erucasäure entfernt.

¹⁵⁾ Das Muster war alt und schon teilweise oxydiert.

Man hat zu unterscheiden zwischen fettgarem und sämischgarem Leder. Ersteres entsteht einfach dadurch, dass das in den Poren der Rohhaut enthaltene Wasser durch Fett ersetzt wird. Das Fett wirkt ausschliesslich mechanisch, als Schmiermittel, indem es das Zusammenkleben der einzelnen Fasern und Faserbündel verhindert und dieselben leicht gegeneinander verschiebbar macht. Entzieht man aber dem fettgaren Leder den Gerbstoff durch ein Fettlösungsmittel, so fällt es bei der nachherigen Behandlung mit Wasser in den Zustand der Rohhaut zurück.

Anders bei der Sämischgerbung. Hier ist eine Autoxydation des Gerbemittels unerlässlich. Fette oder Fettsäuren, welche bei gewöhnlicher Temperatur trotz feiner Verteilung nicht oxydierbar sind, können auch nicht gerbend wirken. Behandelt man z. B. ein Stück entwässerter Blösse mit einer alkoholischen Stearinlösung, so erhält man auch eine Art fettgares Leder, welches aber naturgemäss, da in seinen Poren ein fester Körper zurückbleibt, weniger weich und biegsam ist als das Oleinleder und wie dieses nach dem Ausziehen mit Alkohol unveränderte Haut zurücklässt. Dass auch die Oelsäure, entsprechend der fehlenden Gerbewirkung, bei gewöhnlicher Temperatur aus der Luft keinen Sauerstoff aufnimmt, habe ich schon vor Jahren¹⁾ konstatiert. Somit sind zur Sämischgerbung ungesättigte Fettsäuren mit mehr als einer Doppelbindung erforderlich, und man wird a priori annehmen können, dass diejenige Fettsäure am stärksten gerbt, welche die grösste Anzahl von Doppelbindungen aufweist. Hiermit stehen die Resultate der Versuche b, c und d im Einklang. Für das Rüböl kommt eine Fettsäure $C_nH_{2n-4}O_2$ mit 2 Doppelbindungen (Rapinsäure?) und in sehr geringer Menge die Linolensäure, $C_{18}H_{30}O_2$, mit 3 Doppelbindungen in Betracht, das Leinöl enthält viel Linolensäure, und beim Dorschlebertran ist es heute nicht mehr zweifelhaft, dass er eine ungesättigte Fettsäure $C_nH_{2n-6}O_2$ mit 4 Doppelbindungen enthält. Dieser Umstand erklärt zwanglos die Tatsache, dass seit Jahrhunderten so gut wie ausschliesslich Trane zur Sämischgerbung benutzt wurden und macht die Annahme von Meunier und Seyewetz²⁾, dass das im Lebertran spurenweise enthaltene Jod die Autoxydation katalytisch beschleunige, vollkommen überflüssig. Er erklärt ferner, dass bei den Versuchen b, c und d der Grad der Gerbung der Menge des in Reaktion getretenen Sauerstoffs nicht proportional ist. Hierfür existiert allerdings auch noch ein anderer Grund. Das Gerbemittel ist im Ueberschuss vorhanden und kann daher nicht in seiner Gesamtheit mit Hautmolekülen in unmittelbare Berührung kommen, so dass nur ein schwankender Bruchteil des insgesamt aufgenommenen Sauerstoffs an der Gerbung teilnimmt. Ohnehin ist ja gemäss der Englerschen Theorie nur die Hälfte des addierten Sauerstoffs „aktiv“, und wenn meine Gerbethorie richtig ist, so muss zweifellos eine relativ sehr geringe Menge Sauerstoff, ein Bruchteil eines Prozents vom Gewicht der hochmolekularen Haut, genügen, um letztere in Sämischleder überzuführen. Es war daher auch voranzusehen, dass ein rein analytischer Beweis für die Oxydation der Hautfaser bei der Sämischgerbung nicht gelingen werde. Um aber auch diesen Weg nicht unversucht zu lassen, wurde ein Hautpulver mit Dorschtran sämischgar gemacht und vor und nach der Gerbung einer Verbrennung unterzogen. Die Differenzen waren indessen so gering, dass sie ins Gebiet der Versuchsfehler fallen.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1898, 1458.

Durch die obenerwähnten vier Versuche war einwandfrei bewiesen, dass die Sämischgerbung kein blosser Adsorptionsprozess, dass vielmehr die Mitwirkung des Luftsauerstoffs notwendig ist. Andererseits war aber die chemische Natur des obigen Prozesses, d. h. die Oxydation der Hautfaser, noch nicht bewiesen, denn vom Standpunkt der physikalischen Gerbethorie, könnte man (mit Körner) folgendes einwenden. Bei der Sämischgerbung findet allerdings eine Autoxydation des Trans oder der ungesättigten Tranfettsäuren statt, diese Oxydation ist aber keineswegs für die obige Gerbung charakteristisch, vielmehr tritt sie immer ein, wenn der Tran in dünner Schicht der Einwirkung des Luftsauerstoffs preisgegeben wird. Als Produkte der Autoxydation bilden sich gewisse amorphe (kolloidale) Körper, welche von der Haut adsorbiert werden, wodurch sie in Leder übergeht. Der chemische Prozess dient also nur zur Erzeugung des eigentlichen Gerbstoffs, die Gerbung selbst ist dagegen ein physikalischer Prozess.

Diesen Einwänden ist eine gewisse Berechtigung nicht abzuspochen. Dass sich der Tran auch mit Hilfe von Wolle und Baumwolle oxydieren lässt, habe ich selbst schon vor Jahren¹⁷⁾ gezeigt. Sogar ohne Verteilungsmittel können stark ungesättigte Öle amorphe Oxydationsprodukte liefern, welche in Aether und Alkohol nicht mehr löslich sind; das bekannteste Beispiel hierfür ist die Bildung des Linoxyns beim Trocknen des Leinöls. Auch der nachstehend beschriebene Versuch schien zunächst mehr für die physikalische Gerbethorie zu sprechen.

Dieser Versuch sollte die Frage beantworten, ob auch bei der praktischen Sämischgerbung die Neutralfette zweckmässig durch die flüssigen Fettsäuren ersetzt werden. Er wurde unter Assistenz eines gelernten Sämischgerbers ausgeführt. Als Gerbemittel stellte ich einige Kilogramm flüssige Leinölfettsäure dar, als Gerbeobjekt diente ein etwa $\frac{1}{4}$ qm grosses Stück eines für die Chromgerbung vorbereiteten Kalbfelles. Da es dem Gerber zu wenig geschert erschien, wurde es zunächst einige Tage in Kalkwasser gelegt und alsdann nach dem Auswaschen abwechselungsweise mit der Leinölfettsäure eingerieben und mechanisch bearbeitet. Als Ersatz der Walke diente eine Holzkeule, mit welcher die Haut auf einer hölzernen Unterlage kräftig geschlagen wurde. Nachdem dies 3 Tage fortgesetzt worden war, wurde die Haut noch 8 Tage aufgehängt und alsdann mit Sodalösung behandelt. Es zeigt sich indessen, dass das Leder nach dem Auswaschen noch viel überschüssige Fettsäure und ausserdem auch Natronseife enthielt. Es wurde daher erschöpfend mit Alkohol ausgezogen. Das so erhaltene Produkt war von tiefgelber Farbe, sehr weich und züggig, stellenweise zunderartig und dementsprechend von sehr geringer Reissfestigkeit. Durch längeres Einlegen in Wasser und nachheriges Auftrocknen wurden seine Eigenschaften nicht geändert, der Gerbeprozess war also regelrecht verlaufen. Der Versuch schien somit die oben gestellte Frage zu bejahen, indessen sprechen gegen diese Bejahung eine Anzahl praktischer Gründe, auf welche ich hier nicht einzugehen brauche. Erwähnt sei nur, dass die zur Sämischgerbung verwendeten Trane zumeist schon an sich stark sauer sind.

¹⁷⁾ Z. f. angew. chem. 4, 636 (1891).

(Fortsetzung folgt.)

No. 393.

Collegium.

29. I. 1910.

„The influence of Temperature in the dissolving of Sumach Extract on the colour measurement as measured by Lovibond's Tintometer“.

Ueber den Einfluss der Temperatur beim Lösen von Sumach Extrakt auf das Messen der Farbe unter Benutzung von Lovibonds Tintometer. — L'influence de la température en dissolvant de l'extrait de sumac sur la proximation de la couleur avec le tintomètre Lovibond.

By M. C. LAMB, F. C. S.

Paper read before the British Section of the International Association of Leather Trade Chemists. November 6th. 1909.

When making analyses of Sumach Extracts the writer has noticed the considerable discrepancies which occur in the Lovibond Tintometer reading obtained by two different analysts; the variability of the reading ranging often as much as .6 in the case of red and 1.5 in the case of yellow.

After making a series of experiments with a view if possible to find out where the discrepancy occurred it was found that the colour reading is very greatly influenced by the temperature at which the extract is dissolved. The following table will make this quite clear.

Dissolved at a temperature of	Red.	Yellow.
20° C.	.5	2.1
40° C.	.7	2.4
60° C.	.6	2.1
80° C.	.7	2.1
100° C.	.5	1.7

It was also found that if the solution was allowed to stand for a period of 24 hours before taking the colour measurement the colour was considerably affected, as will be seen by the table below.

Dissolved at a temperature of	Red.	Yellow.
20° C.	1.3	3.6
40° C.	1.1	3.6
60° C.	1.2	3.5
80° C.	1.1	3.5
98/100° C.	.9	2.9

The extract used in these experiments was a sulphited one. It was thought well to repeat these experiments with a sulphited Quebracho Extract and also a Chestnut Extract in order to ascertain whether these were also similarly affected. The results obtained are tabulated below.

Colour Measurement of sulphited Quebracho Extract.

Dissolved at a temperature of	Red.	Yellow.
30° C.	6.4	8.0
40° C.	7.8	9.7
60° C.	7.7	9.0
80° C.	7.7	8.5
98/100° C.	7.8	9.0

Colour Measurement of Chestnut Extract.

Dissolved at a temperature of	Red.	Yellow.
40° C.	2.0	6.0
60° C.	2.0	6.2
80° C.	2.0	6.2
98/100° C.	2.0	6.2

In view of these experiments it may be worth the consideration of the International Association of Leather Trade Chemists to stipulate that the temperature of the water used for dissolving Sumach Extract for making a solution to be measured colorimetrically should not exceed 60 degrees Centigrade, and that the Tintometer reading should be taken immediately the solution has been cooled and filtered.

Ueber die Vorgänge bei der Lederbildung.

What takes place in the formation of Leather. — Ce qui se passe pendant la formation du cuir.

Von Dr. W. FAHRION.

(Fortsetzung.)

Ein interessantes Resultat ergab nun die Untersuchung des oben erwähnten alkoholischen Auszugs. Es liess sich nämlich daraus u. a. ein ziemlich dünnflüssiges, gelbes, beim Erkalten nicht erstarrendes, in Petroläther lösliches, stickstoffreies und vollkommen neutrales Oel isolieren. Bei der Verseifung lieferte es aber eine wasserlösliche Seife und bei deren Zersetzung 99,5% echte Säuren, davon 86,4% in Petroläther, 5,5% in Aether, 7,6% in Alkohol löslich. Diese Säuren wurden beim Erwärmen auf dem Wasserbad anscheinend nicht verändert, beim Erhitzen im Schrank auf 105—110° färbten

sie sich dunkler und wurden in Sodalösung teilweise unlöslich. Verseifung mit alkoholischem Kali lieferte aber wiederum helle, in Sodalösung lösliche Säuren. Da eine Bildung von Säureanhydriden bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschlossen ist¹³⁾, so kann es sich in dem neutralen Oel nur um ein Gemisch von Lactonen handeln, und da diese Lactone bei gewöhnlicher Temperatur entstanden sind, so muss die tierische Haut die Fähigkeit haben, gewissen Oxyfettsäuren Wasser zu entziehen. Man wird diese Fähigkeit eine katalytische nennen müssen, denn Hautpulver nimmt wohl aus feuchter Luft Wasser auf, gibt es aber an trockene auch wieder ab. Da nun, wie später gezeigt wird, auch derartige Lactone existieren, welche in allen Lösungsmitteln unlöslich sind, so könnte man tatsächlich zu der Ansicht kommen, dass die Haut bei der Sämischgerbung keinerlei chemische Veränderung erleidet, dass sie vielmehr zunächst als Verteilungsmittel die Autoxydation des Trans oder der ungesättigten Tranfettsäuren begünstigt, dass sie alsdann aus einem Teil der Autoxydationsprodukte Wasser abspaltet und dass sie schliesslich die so entstandenen amorphen und unlöslichen Lactone auf sich niederschlägt, um dadurch in Leder überzugehen. Es muss aber gleich hier betont werden, dass ein derartiger Prozess keine Kolloidfällung im Sinne Stiasnys ist, denn die Wasserabspaltung, d. h. die chemische Veränderung des Gerbstoffs ist, wie aus der Existenz des oben beschriebenen, petrolätherlöslichen Lactons hervorgeht, der primäre Prozess. Auch liess sich durch weitere Versuche der Nachweis erbringen, dass die eigentliche Sämischgerbung keine derartige Lactonfällung ist. Bei diesen Versuchen hat mir die Heisswasserprobe¹⁴⁾ wertvolle Dienste geleistet.

Da ich vom Japanleder ausgegangen war, so mag zunächst dessen Verhalten bei der Heisswasserprobe besprochen werden. Es lieferte, je nach der Dicke des Leders und der Stelle, wo die Proben entnommen wurden, ganz verschiedene Werte für die Wasserbeständigkeit („W. B.“), nämlich 39,8 23,9, 15,7. Kontrollbestimmungen zeigten aber bei einer und derselben fein geraspelten und gut durchgemischten Portion genügende Uebereinstimmung, z. B. wurde anstatt 15,7 die W. B. 14,2 gefunden. Die Schwankungen dürften dadurch zu erklären sein, dass die primitive Gerbemethode eine ungleichmässige Verteilung des in ungenügender Menge vorhandenen Gerbstoffs bedingt. Bei der eigentlichen Sämischgerbung wird ein starkwirkendes Gerbmittel in ziemlichem Ueberschuss angewendet und dieser Ueberschuss nach vollendeter Gerbung wieder entfernt. Trotzdem wird auch hier die W. B. 100 wohl nie erreicht, und es ist grosse Sorgfalt nötig, um hornige Stellen und Ausschussware zu vermeiden. Beim Japanleder dagegen beträgt die Menge des Rüßöls, eines schwachen Gerbstoffs, nur 1–2% der ursprünglichen nassen Haut, wofür allerdings der gesamte Gerbstoff im fertigen Leder verbleibt. Wenn auch das Sonnenlicht ein mächtiger Faktor ist, so bleibt doch das Gerbeverfahren ein durchaus ungenügendes. Dem entsprechen aber auch, wie Eitner hervorhebt, grosse Posten von Ausschussware, und dem entspricht auch das Resultat der Heisswasserprobe: Das Japanleder ist zwar bis zu einem gewissen Grade sämischgar, zum grössten Teil besteht es aber aus unveränderter Hautsubstanz. Trotzdem beweist die Heisswasserprobe m. E. auch, dass das Japanleder einen

¹³⁾ Vgl. das diesbezügliche Verhalten der Oelsäure, Chem.-Ztg. 1907, 434; Z. f. angew. Chem. 21, 168.

chemischen Prozess hinter sich hat, denn ich glaube nicht, dass sich die W. B. der Rohhaut durch die blosse mechanische Bearbeitung auf 39,8 erhöhen lässt.

Die nachstehend beschriebenen Gerbeversuche wurden ausschliesslich mit einer flüssigen Tranfettsäure ausgeführt, welche ich aus einem frischen Dorschlebertran in grösserer Menge dargestellt hatte. Ihre Jodzahl betrug 190,1, in Petroläther war sie vollkommen löslich.

5 g Hauptpulver (von anderer Herkunft als das seither angewandte) wurden mit obiger Säure vollständig durchtränkt, kräftig abgepresst, auf Filtrierpapier ausgebreitet und unter öfterem Umwenden 6 Tage an der Luft liegen gelassen. Hierauf wurde sukzessive mit Petroläther, Aether und Alkohol extrahiert. Die so erhaltenen Oxyssäuren wurden in derselben Reihenfolge dunkler und dickflüssiger, addierten aber sämtlich noch Jod. Es wurden gefunden:

	Jodzahl
2,880 g Oxyssäuren, in Petroläther löslich,	97,2
0,873 „ „ „ Aether	73,5
0,5965 „ „ „ Alkohol	51,5

Das extrahierte Hauptpulver war noch stark gelb gefärbt, seine W. B. wurde zu 72,8 ermittelt, sie war also trotz nur einmaliger Behandlung fast so hoch wie diejenige eines normalen Handelsleders⁹⁾. Ohne Zweifel ist dies einerseits der grossen Oberfläche des Hauptpulvers, andererseits dem grossen Gerbstoffüberschuss zuzuschreiben. Das entfettete Hauptpulver enthielt

maskierte Oxyssäuren, in Petroläther löslich,	0,44%
„ „ „ Aether	0,83%

Für das Hauptpulver wurden selbst die entsprechenden Zahlen zu 0,35 und 0,15% ermittelt, so dass sich eine Gesamtzunahme der maskierten Oxyssäuren von 0,77% ergab.

Bei weiteren Versuchen gelangte das Gerbmittel in alkoholischer Lösung zur Anwendung. 10 g Hauptpulver wurden 2 Tage lang in eine 10proz. alkoholische Lösung der Tranfettsäure gelegt, hierauf durch Leinwand filtriert und mit der Hand abgepresst. Etwa 1,5 g des derart gefetteten Hauptpulvers wurden sofort mit Alkohol ausgezogen und an der Luft getrocknet: W. B. 7,3. Der Rest wurde erst nach 10tägigem Liegen an der Luft mit Alkohol ausgezogen. Der Verdunstungsrückstand wog 0,902 und zeigte die Jodzahl 111,6. Die Gerbstoffmenge betrug somit bei diesem Versuch nur etwa 10% des Hauptpulvers gegenüber einigen 40% bei dem Versuch ohne Lösungsmittel. Dem entsprach auch die wesentlich geringere W. B. 30,2. Der Rest des angererbten Hauptpulvers wurde 2 Tage in eine 15proz. Lösung der Tranfettsäure gelegt und dann genau wie oben verfahren. Die W. B. war auf 57,8 gestiegen. Der nunmehrige Rest wurde 2 Tage in eine 20proz. Lösung des Gerbmittels gelegt und weiter wie oben behandelt: W. B. 73,6, maskierte Oxyssäuren 1,93%, Zunahme derselben 1,43%.

Durch diese Versuche ist von neuem bewiesen, dass bei der Sämischgerbung eine Autoxydation der ungesättigten Tranfettsäure unbedingt erforderlich ist, Ferner beweisen sie, dass proportional der fortschreitenden Gerbung auch die W. B. steigt, und dass somit letztere ein zuverlässiges Mass für den Grad der Gerbung darstellt.

Es war zu vermuten, dass auch die gesamte Gerbung in Lösung möglich ist, wenn man der letzteren den nötigen Luftsauerstoff zuführt. Demgemäss wurden 2 g Hautpulver in 100 ccm einer 10%-igen alkoholischen Lösung der Tranfetsäure gebracht und in diese Lösung unter zeitweiligem Umschütteln 20 Stunden lang Luft eingeleitet. Der Erfolg entsprach nicht der Erwartung, das mit Alkohol erschöpfte Hautpulver war so gut wie gar nicht gefärbt und zeigte nur die W. B. 6,3. Eine Untersuchung der Lösung erwies auch den Grund hierfür: es war in Ermangelung der feinen Verteilung nur eine minimale Oxydation eingetreten. Bei einem neuen Versuch wurde daher in der Weise verfahren, dass 3 g Hautpulver direkt in 100 ccm Tranfetsäure gebracht, letztere auf dem Wasserbad erwärmt, und unter öfterem Umschütteln 8 Stunden lang Luft eingeleitet wurde. Das mit Alkohol ausgezogene Hautpulver war deutlich gelb, ergab aber nur die W. B. 14,2. Derselbe Versuch wurde in der Weise wiederholt, dass das Hautpulver zunächst durch Erhitzen entwässert und noch warm in die Tranfetsäure gebracht wurde. Das Resultat war ungleich besser: W. B. 39,1. Das von den beiden letzten Versuchen übrig gebliebene, teilweise gegerbte Hautpulver wurde in frische Tranfetsäure gebracht, und in letztere bei Wasserbadtemperatur 30 Stunden lang Luft eingeleitet. Das nunmehr mit Alkohol ausgezogene Hautpulver zeigte die W. B. 75,3 und den hohen Gehalt von 4,14% maskierten Oxyssäuren, Zunahme 3,64%.

Die nachfolgende Zusammenstellung zeigt deutlich, dass die W. B. und der Grad der Gerbung keineswegs der Zunahme der maskierten Oxyssäuren proportional ist:

	W. B.	Zunahme der maskierten Oxyssäuren
I.	72,8	0,77 %
II.	73,6	1,43 %
III.	75,3	3,64 %

Da der Versuch III bei höherer Temperatur ausgeführt wurde, welche die Wasserabspaltung begünstigt, so lag die Vermutung nahe, dass hier die maskierten Oxyssäuren nur zum Teil von der eigentlichen Gerbung herrührten, zum andern Teil dagegen von unlöslichen Lactonen. Diese Vermutung wurde durch folgenden Versuch bestätigt.

Die beim Versuch II erhaltenen 0,0745 g (maskierter) Oxyssäuren wurden in Alkohol gelöst und mit dieser Lösung 1 g Hautpulver imprägniert. Nach 6 tägigem Liegen wurde letzteres mit warmem Alkohol ausgezogen, welcher 0,046 g Substanz hinterliess. Somit waren 0,0385 g oder 3,8% des Hautpulvers von letzterem in Form alkoholunlöslicher Lactone zurückgehalten worden. Gemäss den Versuchen I und II müsste diese Menge zur Gerbung vollständig genügen, wenn die letztere lediglich auf einer Adsorption kolloidaler Lactone beruhen würde. Nun war das Hautpulver zwar deutlich gelb gefärbt, seine W. B. betrug aber nur 3,4. Daraus folgt zunächst, dass auch eine bleibende Gelbfärbung der Haut noch keine Sämischgerbung beweist. Dem weiteren lässt sich aber aus obigem Versuch noch der wichtige Schluss ziehen, dass die maskierten Oxyssäuren als solche nicht gerbend wirken und dass daher die Sämischgerbung kein Adsorptions-, sondern ein chemischer Prozess ist. In der Tat liess sich durch weitere Versuche der Beweis erbringen, dass das gerbende Prinzip nicht Lactone, sondern

— gemäss meiner Theorie — Peroxyde sind. Dabei wirken diese Peroxyde nicht, wie ich früher annahm, nur im status nascendi gerbend, sie sind vielmehr existenzfähig und gerben auch in Lösung.

Die flüssige Tranfettsäure wurde in etwa 1 mm dicker Schicht auf flachen Porzellantellern unter tunlichster Mitwirkung des Sonnenlichtes lange Zeit — im Maximum 4 Monate — der Luft ausgesetzt. Sie ging dabei in eine zähe, gelbe, kautschukartige Masse über, welche in Alkohol noch vollständig, in Aether und Petroläther nur noch teilweise löslich war. Die alkoholische Lösung wurde in der Weise auf aktiven Sauerstoff geprüft, dass sie mit einer frisch bereiteten alkoholischen Jodkaliumlösung geschüttelt und nach einigem Stehen mit Wasser stark verdünnt und mit Stärkelösung versetzt wurde. Es trat eine intensive Blaufärbung ein, während ein blinder Versuch farblos blieb. Dieser Befund bestätigt auch für die ungesättigten Tranfettsäuren die Englersche Autoxydationsregel, d. h. es lagern sich nicht Sauerstoffatome, sondern Sauerstoffmoleküle an die doppeltgebundenen Kohlenstoffatome an und es entstehen als primäre Autoxydationsprodukte Peroxyde, oder Peroxysäuren¹⁹⁾. Dagegen scheint der weitere Satz, dass die Peroxyde die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs an oxydable Substanzen (Acceptoren) „leicht“ wieder abgeben, im vorliegenden Falle nur mit einer gewissen Einschränkung zu gelten, denn die Reaktion zwischen den Peroxysäuren und dem Jodkalium ist eine ziemlich langsame. Je grösser der Ueberschuss an letzterem, und je länger seine Einwirkung, desto mehr freies Jod wird gebildet. Zusatz von Salzsäure scheint die Reaktion allerdings stark zu beschleunigen, da aber alkoholische Salzsäure schon für sich aus alkoholischer Jodkaliumlösung Jod frei macht, so wurde von derartigen Versuchen abgesehen.

Dass die Autoxydationsprodukte ungesättigter Fettsäuren noch Jod addieren, habe ich schon vor Jahren²⁰⁾ konstatiert, und da, wie schon früher erwähnt, die Oelsäure bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt keinen Sauerstoff aufnimmt, so habe ich damals die Vermutung ausgesprochen, dass auch bei der Autoxydation mehrfach ungesättigter Fettsäuren stets eine Doppelbindung intakt bleibt. In der Tat haben später Engler und Frankenstein²¹⁾ gefunden, dass bei der Autoxydation des Dimethylfulvens von den drei vorhandenen Doppelbindungen nur zwei durch Sauerstoffmoleküle abgesättigt werden. In allerjüngster Zeit hat M. Tsujimoto²²⁾ ein Autoxydationsprodukt der von ihm in verschiedenen Fischtranen nachgewiesenen Clupanodonsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, analysiert und die annähernde Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_6$ festgestellt, so dass also in diesem Falle sogar zwei von den vier Doppelbindungen intakt geblieben wären. Allerdings hat Tsujimoto die Jodzahl der betreffenden Peroxysäure nicht bestimmt, man kann aber auch aus derselben keine sicheren Schlüsse ziehen, weil einerseits wohl stets Gemische vorliegen, und andererseits sehr wahrscheinlich die Autoxydation stets von Polymerisationsvorgängen begleitet wird. Erwähnt sei noch, dass bei den üblichen Methoden der Jodzahlbestimmung der aktive Sauerstoff insofern nicht

¹⁹⁾ Vgl. die Nomenklatur der Peroxyde von Baeyer und Villiger, Berl. Berichte 33, 2480 (1900).

²⁰⁾ Chem.-Ztg. 1893, 1850.

²¹⁾ Berl. Berichte 34, 2940 (1901).

²²⁾ J. of the College of Engineering, Tokio 4, 198 (1908).

geniert, als die Peroxysäuren nur kurze Zeit mit wässeriger Jodkaliumlösung in Berührung kommen.

Auch im vorliegenden Falle addierten die Tranperoxysäuren noch Jod. Beispielsweise wurden aus etwa 10 g Tranfettsäure erhalten:

	Peroxysäure I	II	III
Menge	4,331 g	1,713 g	2,696 g
Farbe	hellgelb	tiefgelb	dunkelrot
Konsistenz . . .	dickflüssig	sirupförmig	nahezu fest
Löslich in . . .	Petroläther	Aether	Alkohol
Jodzahl	57,8	52,1	47,0

Der Gehalt an aktivem Sauerstoff wurde vergleichsweise in der Art bestimmt, dass je 0,5 g Peroxysäure in 10 ccm Alkohol gelöst, dazu 10 ccm frisch bereitete alkoholische Jodkaliumlösung gefügt, nach 24 Stunden mit 100 ccm Wasser verdünnt und Stärkelösung zugegeben wurde. Das freigewordene Jod wurde alsdann mit einer $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung titriert. Der Verbrauch betrug 0,35, 1,55, 1,25 ccm. Dass er bei I am geringsten ist, dürfte davon herrühren, dass diese Fraktion den gesamten unveränderten Anteil der Tranfettsäuren enthält, darunter auch eine ganz geringe Menge fester Säuren, welche bei längerem Stehen kristallisieren. Fraktion II dürfte in der Hauptsache aus unveränderten Peroxysäuren bestehen, während Fraktion III wahrscheinlich schon Umlagerungsprodukte enthält. Die Peroxysäuren sind nämlich zwar in Lösung einigermassen, in Substanz dagegen weniger beständig. Schon bei längerem Lagern lässt die Jodkaliumreaktion nach, bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad verschwindet sie vollständig, und noch rascher verschwindet sie, wenn die Peroxysäuren mit Alkali behandelt werden. Gemäss der Englerschen Regel verwenden die Peroxyde in Abwesenheit von Acceptoren ihren aktiven Sauerstoff zur „eigenen inneren Oxydation“, die primäre Veränderung der Peroxysäuren dürfte somit eine molekulare Umlagerung sein. Die chemische Natur dieser Umlagerung wird später zur Sprache kommen, zunächst soll nur gesagt werden, dass sekundär eine Wasserabspaltung und Lactonbildung stattfindet. Die Peroxysäure III wurde einige Stunden auf 105° erhitzt, wobei sie an Gewicht verlor. Das Produkt enthielt keinen aktiven Sauerstoff mehr und war in Alkohol teilweise unlöslich. Der unlösliche Anteil war nahezu schwarz gefärbt und auch in Sodalösung und sogar in wässerigem Ammoniak unlöslich. Dagegen löste er sich beim Erwärmen mit wässeriger Kalilauge, und die beim Ansäuern wieder gewonnene Säure war in den drei oben genannten Lösungsmitteln wieder vollkommen löslich, teilweise sogar in Aether. Dass die Lactonbildung unter dem katalytischen Einfluss der Haut auch schon bei gewöhnlicher Temperatur eintreten kann, wurde bereits früher gezeigt, aber derartige Lactone sind nicht das wirksame Prinzip der Sämischerbung.

Die drei verschiedenen Peroxysäuren wurden in folgender Weise auf ihre Gerbewirkung geprüft. Je 1 g Hautpulver wurde mit 0,3—0,4 g Peroxysäure, gelöst in 5 ccm Alkohol, getränkt, und nach dem freiwilligen Verdunsten des Alkohols 6 Tage an der Luft liegen gelassen. Hierauf wurde mit Alkohol extrahiert und der Verdunstungsrückstand gewogen. Die Differenz wurde als „maskierte Oxyssäuren“ in Rechnung gestellt. Das ex-

trahierte Hautpulver wurde nach längerem Liegen auf seine W. B. geprüft²³⁾. Folgende Resultate wurden erhalten:

	Ia	IIa	IIIa
Gerbstoff angewendet	0,364 g	0,358 g	0,348 g
„ wiedergefunden	0,346 g	0,319 g	0,257 g
Jodzahl des letzteren	57,8	50,8	53,2
Maskierte Oxyssäuren	0,018 g	0,038 g	0,089 g
Farbe des Hautpulvers	gelblich	gelb	braun
W.B.	17,3	50,8	42,6

Ein Vergleich der wiedergefundenen mit den ursprünglichen Jodzahlen ergibt bei I und II eine minimale Erniedrigung, bei III sogar eine kleine Erhöhung. Es hat somit nicht, wie bei den seitherigen Versuchen, während der Gerbung eine Autoxydation des Gerbmittels stattgefunden, vielmehr kann es sich nur um eine direkte Reaktion zwischen der Hautsubstanz und der Peroxysäure oder deren Umlagerungsprodukten handeln. In Uebereinstimmung mit früheren Versuchen ist die W. B. keineswegs proportional der Menge der maskierten Oxyssäuren, wohl aber ist sie einigermaßen proportional dem Gehalt des Gerbmittels an aktivem Sauerstoff.

Um auch die Umlagerungsprodukte der Peroxysäuren, welche keinen aktiven Sauerstoff mehr enthalten, auf ihre Gerbewirkung zu prüfen, wurden je 0,4 g Peroxysäure mit überschüssiger alkoholischer Lauge bis zum Verschwinden des Alkohols erwärmt, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung angesäuert und bei I mit Petroläther, bei II und III mit Aether ausgeschüttelt. Dabei zeigte sich, dass, jeweils zu einem Teil, I in Petroläther unlöslich, II in Aether unlöslich, III in Aether, sowie in Wasser löslich geworden war. Die „umgelagerten Oxyssäuren“ stellten bei I ein gelbes, in der Kälte teilweise kristallisierendes Oel, bei II einen dicken, roten Syrup und bei III eine dunkelbraune feste, amorphe Masse dar. Sie wurden in derselben Weise wie die Peroxysäuren zu drei parallelen Gerbeversuchen benutzt, welche folgende Resultate ergaben:

	Ib	IIb	IIIb
Gerbstoff angewendet	0,356 g	0,369 g	0,230 g
„ wiedergefunden	0,351 g	0,332 g	0,107 g
Maskierte Oxyssäuren	0,005 g	0,037 g	0,123 g
Farbe des Hautpulvers	nahezu farblos	gelb	braun
W. B.	10,1	15,4	34,4

Auch die umgelagerten Oxyssäuren wirken somit, wenn in genügendem Ueberschusse angewandt, bis zu einem gewissen Grade gerbend, oder sie verzögern zum mindesten die Leimbildung. Was auf die Hautfaser niedergeschlagen wird, sind ohne Zweifel alkoholunlösliche Lactone, aus den Oxyssäuren unter dem katalytischen Einfluss der Haut entstanden. Die Fällung selbst ist demnach kein chemischer Prozess, ich halte es aber nicht für ausgeschlossen, dass nachträglich ein Teil der Lactone mit Hautmolekülen oder

²³⁾ In allen Fällen, wo nicht genügend Substanz vorhanden war, wurde der Gehalt des luftgetrockneten Hautpulvers und Leders an Wasser + Asche zu 15,0% angenommen.

mit deren sauren Gruppen (s. später) unter Wasserabspaltung in chemische Reaktion tritt. Jedenfalls steht diesmal die erzielte W. B. zur Menge der maskierten Oxyssäuren in einem gewissen Verhältnis und ist wesentlich geringer als bei den Peroxysäuren. Bei Gerbeversuchen in Lösung tritt der Unterschied im Verhalten der Peroxysäuren und ihrer Umlagerungsprodukte noch weit klarer hervor. Je 1,5 g Peroxysäure (IIa und IIIa), sowie je 1,5 g der entsprechenden umgelagerten Oxyssäure (IIb und IIIb) wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und je 2,5 g Hautpulver 6 Tage lang unter zeitweiligem Schütteln in obigen Lösungen belassen. Hierauf wurde das Hautpulver durch Leinwand filtriert, abgepresst und mit Alkohol erschöpfend ausgezogen.

	IIa	IIb	IIIa	IIIb
Farbe des Hautpulvers .	hellgelb	braun	gelb	tiefbraun
Maskierte Oxyssäuren . .	1,6%	6,2%	2,5%	9,8%
W. B.	84,2	34,0	80,9	38,6

Wie man sieht, hat sich bei den b-Versuchen etwa viermal soviel feste Substanz auf der Hautfaser niedergeschlagen als bei den a-Versuchen, trotzdem ist die W. B. nicht halb so hoch.

(Fortsetzung folgt.)

Extracts from Auszüge aus anderen Extraits
other Journals: Zeitschriften: d'autres journaux:

Fehlerquellen in der Gerberei. Piquierte und fleckige Narbe.

B. Kohnstein. („Der Gerber“, Wien 1. Dez. 1909. No. 846, XXXV. Jahrg).

Ein piquierter oder fleckiger Narben kann seine Ursache haben in natürlichen oder von der Rohhaut herrührenden Fehlern, in schlechter manueller oder maschineller Bearbeitung der Häute oder in Fehlern im Gerbereiprozesse. Matte Stellen kreisförmig im Schilde angereiht, können herrühren von Häuten, die stark mit Mist behaftet waren und schon am lebenden Tiere unter dem Einfluss dieser Fäulniserreger litten. Bei langhaarigen Kalbfellen, besonders Heufressern kommen derartige matte Stellen auch in der Bauchgegend vor und ist auch hier Unreinlichkeit am Tiere mit Schuld für solche Schattenbildung und durchgefressene Narbe. Ungenügendes Salzen bringt auch matte Stellen, häufig verstunkene, narbenlose Flecken am Leder. Andererseits können altgesalzene Felle gleichfalls in dem einen Felle matte Stellen, oder aber durchgefressene Narbe, Salzstippen, zur Folge haben, wo also gleichfalls der Gerbeprozess nicht diese Fehlerquellen in sich birgt. Leichte, die Narbe nicht schädigende Salzflecken, die blaugrau bis grün erscheinen, verschwinden zumeist, wenn die Leder in sauren vegetabilischen Gerbebrühen gegerbt oder mit mineralischen Säuren zum Zwecke der Entkalkung oder Schwellung behandelt werden. Die Salzfarbung schwindet also auch, wenn die Blößen der Chromgare zugeführt werden und die sauren Pickelbrühen oder Chrombäder durchheilen. Nicht allein mangelhaftes Salzen oder langes Lagern sind Ursachen der eben behandelten Fehlerquellen, schon in der Rohhaut, auch das Denaturierungsmittel oder ein der tierischen Haut zugesetztes schädliches Konservierungsmittel kann den Erreger von Uebelständen bilden, die erst im fertigen Zustande des Leders recht zu Tage treten. Soda und Alaun — besonders in Krystallform als

Denaturierungsmittel dem Salze zugesetzt, führt zu vertieften schmutzigen Flecken, einer Art von basischer Alaungerbung, schon an der rohen Haut. An diesen Stellen gehen die Haare mit den Enthaarungswerkzeugen schwerer aus, werden oft bei den Reinemacharbeiten ausgerissen, wodurch ein Piquieren, die Beschädigung der Narbe nur die Folge sein kann, abgesehen davon, dass solche vorgegerbte Stellen, mit den verschiedenen vegetabilischen Gerbstofflösungen andere Färbungen ergeben und von der regulären Lederfarbe als missfarbige Flecke abstechen. Endlich geben Karbolsäure, Lysol oder Formaldehyd, besonders wenn diese Agentien nicht in sehr verdünnter Form zur Anwendung gelangen, matte oder harte Stellen, sei es, dass solche chemische Flüssigkeiten als Konservierungsmittel oder bei besonderen Vorsichtsmaßnahmen bei Einfuhr von Häuten aus versuchten Gegenden auf die Narbe gespritzt werden. In vielen Fällen bemerkt man auf Hautblößen, also schon in der Aescherwerkstätte, blauschwarze Flecken von bestimmter Zeichnung, nicht etwa Salzflecken, sondern von Eisen herrührend. Besonders an Schweinsblößen kam dem Verfasser der Fall der Eisenflecken sehr häufig vor, ohne dass die Haut oder Blöße vorher mit tanninhaltiger Gerbeflüssigkeit in Berührung gekommen wäre. Bei trockenen Häuten kann gleichfalls für piquierte und matte Narbe die Fehlerquelle in der rohen Haut gesucht werden. Mangelhafte Trocknung, hohe Hitze, sogenannte Zimmertrocknung, wenn dabei Häute auf Stangen aufliegen und nicht nachgeschoben werden, oder die Häute stellenweise sich berühren, trockenfaule Stellen, üben unbedingt einen schädigenden Einfluss aus und zeigen ihn später auch im fertigen Leder durch verschiedene Merkmale. Bei den Vorarbeiten bis zum Gerbeprozess ist die Haut in den einzelnen Stadien noch ungleich mehr Fehlerquellen ausgesetzt. Wirkt schon langes Wässern in kaltem, hartem Wasser auf Qualität und Gewichtsergebnis nicht günstig, in wieviel höherem Masse tritt noch zu oben genannten Fehlern die Gefahr der Narbenbeschädigung hinzu, wenn die Häute in weichen Wässern mit niedriger Temperatur erweicht und gewaschen werden sollen und eine bestimmte Zeitgrenze nicht eingehalten wird. Das Wasser aus sehr seichten, langsam fließenden Bächen, aus Teichen, oder Regenwasser selbst, trägt in den Sommermonaten vorzugsweise die Keime zur fauligen Gärung in sich. Um so mehr ist für deren Entwicklung gesorgt, wenn sie über die mit Blut und Schmutz erfüllte Haut herfallen können, da sie in der Blutlache selbst einen vortrefflichen Nährboden finden. Wenn nun das Wasser, besonders in den Anfangsstadien der Weiche bei grünen Häuten, nicht sehr oft erneuert wird, dann ist das Resultat des Einganges zum Gerbeprozesse schon ein ungünstiges, schleimige, glanzlose Narbe, Fäulnisfrass, Narbenstippe, die Folge. Andererseits tritt ein Piquieren oder Stippigwerden der Narbe ein, wenn die Häute der Blößen in einem Wasser geweicht werden, das von Flüssen gespeist wurde, die nach einem Regengusse Sand und lehmige Bestandteile mit sich führten. Alte faule Aescher mit hohem Ammoniakgehalt, stark mit Schwefelnatrium angeschärft Aescher, tragen sehr viel dazu bei, dass die Haarseite der Leder, ein glanzloses, oft plüschartiges Aussehen bekommt. Die piquierte Narbe zeigt sich nur zu häufig, wenn die Häute im Aescher nur selten aufgeschlagen, stellenweise aus der Flüssigkeit tauchen, oder gar lange Zeit als Haut oder Blöße der Luft ausgesetzt, auf Haufen liegen. Wir sehen schon daraus, dass die Gefahr der Schattenbildung der Narbe wächst, wenn zu jenen natürlichen

Fehlerquellen noch Unachtsamkeit, Nachlässigkeit, Unkenntnis oder einseitige Kenntnis des Werkmeisters oder Leiters einer Lederfabrik hinzutritt. Nirgends aber ist die Gefahr der Schattenbildung und des Piquierens grösser als in der Beize. Wenn zuviel gebeizt, oder die Leder nicht sorgfältig bewegt und beobachtet werden, so ist das Auftreten der oben bezeichneten Fehler bestimmt zu erwarten. Die Missfärbung der Hautblößen wird erhöht, wenn dem Tauben- oder Hundekote, auch Exkremente von Gänsen und Hühnern beigemischt sind. Verfasser legt besonderen Wert darauf, dass die Hautblößen, für Feinleder bestimmt, nur mit Kleie gebeizt werden, oder wenn die Kotbeizen nicht umgangen werden sollen, dass nur frische, reine, wässrige, durchgeseibte Beizflüssigkeiten Verwendung finden. Schliesslich sind zu erwähnen, die Ursachen benannter Schönheitsfehler und Krankheiten der Narbe im eigentlichen Gerbeprozess. Wenn die in die Gerbebrühen eingestossenen Blößen, besonders in den Anfangsstadien, nicht fleissig getrieben oder aufgeschlagen werden, ist unegale Anfärbung oder Fleckenbildung zu erwarten. Sind die zur Gerbung vorzubereitenden Blößen nicht genügend vom Kalk befreit und werden nach dem Eintreiben in vegetabilische Gerbstoffe wieder aufgeschlagen, so werden jene Partien der Häute, welche der Luft ausgesetzt sind, oder die Teile, wo beim Aufeinanderliegen sich muldenförmige Luftsäcke bilden, dunkelfarbig erscheinen. Bei Fichtengerbstoff erscheinen grüne, bei Gambier blutrote, auch schwarz umrandete Flecken, Erscheinungen, die der Chemiker damit erklärt, dass alkalische Gerbstofflösungen an der Luft dunkel werden und charakteristische Färbungen ergeben. Wenn Hautblößen in den ersten Farben sehr dicht hängen, die Diffusion der Gerbstofflösung gestört wird, es braucht die Haut nur am Boden oder an der Wand des Gerbebottichs aufzuliegen, so treten an den Berührungstellen rohe Flecken auf, die nicht mehr gerben, sobald sie schon einen Grad der Fäulnis erreicht haben. Solche faule Narbenstellen können auch auftreten beim Eintreiben der Blösse in alte Stückfarben und Belassung derselben zu lange Zeit ohne jedwede Bewegung oder mangelhaft tanninhaltige Nahrung. Aber selbst im Gerbefasse treten oft beschädigte, plüschartige Narben auf, wenn die darin befindlichen Leder sich an den Mantelwänden des Gerbefasses reiben, was besonders dann eintritt, sobald ungenügende Mengen Gerbeflüssigkeit vorhanden sind. Sehr häufig tritt aber Fleckenbildung ein, selbst wenn alle bis nun angeführten Vorsichtsmassregeln beim Eintreiben der Leder in die Gerbeflüssigkeit eingehalten wurden. Dies erfolgt bei geschwödeten, geschwitzten Häuten, oder wenn ein Enthaarungsmittel ohne Kalk in Verwendung kam, wobei die Haare zerstört oder gelockert wurden, das Fett in der Haut nicht verseift erscheint. In diesem Falle färbt die Haut sehr schlecht oder nur stellenweise an. Wäscht man solche Stellen, an denen die Gerbstofflösung nicht angreifen will, mit Borax, dann erst tritt von der Narbenseite die Gerbung in Aktion. Wenn die leicht angefärbten Leder in starke Brühen oder andere Arten von Gerbstofflösung zum Zwecke des Bleichens, wie in Sumach oder Myrobalanen nachgerbt und nicht sofort aufgeschlagen werden, dann tritt gleichfalls Fleckenbildung ein. Besonders kommt dieser Fehler vor, wenn die Leder im Gerbefass lange ruhen oder verwickeln. Auch beim Färben besonders mit Holzfarben, wenn letztere mit Alkalien aufgekocht sind, falls die damit gefärbten Leder an der Luft eine Zeit lang liegen, treten Missfärbungen und Flecken auf.

R. L.

Tran.

O. A. Jacobsen. („Der Gerber“, Wien 15. Dez. 1909. No. 847. XXXV. Jahrg.)

Zirka 50 Millionen Dorsche werden jährlich an der norwegischen Küste gefangen. Aus der Leber der Dorsche fabriziert man Medizintran, aus dem vom letzteren Prozess übrig gebliebenen Abfalle wird Braunlebertran gewonnen. Da die Fischleber in den letzten 30—40 Jahren auch andere Anwendung als zu Lederschmiere gefunden hat, nämlich auch zur Herstellung von Dampfmedizintran, so wurde der Braunlebertran im Ganzen genommen magrer. Dies konnte dem Leder jedoch nicht nachteilig werden, da der magere Tran von Leberabfall mehr Dégrasbildner — den das Leder chemisch weichmachenden Teil des Tranes — enthält, als das fettere Oel — dem das Leder physisch weichmachenden Teil des Tranes. Da ausserdem die Tranproduktion in viele Hände geraten ist und man dem Medizinaltran grössere Aufmerksamkeit schenkte, so wird das Produkt des Leberabfalls nicht immer so behandelt, dass die Gerber darüber sicher gestellt sein können, dass die Schmierer jene Eigenschaften erhalten, welche ein gutes Lederprodukt ergeben. Dazu kommt, dass der Verkauf des Tranes durch Zwischenhändler gemacht wird, welche oft aus Unwissenheit gewisse sogenannte „Verbesserungen“ vornehmen, die gegen das Interesse der Gerber sind. Da mehrere der grossen Medizinaltranfabrikanten dem braunen Lebertran keine Aufmerksamkeit widmen, sondern den Leberabfall an kleine Brauntransiedereien verkaufen, so ist Brauntran aus erster Hand nur in kleinen Posten zu erhalten. Brauntrankochereien oder vielmehr Brauntransiedereien sind ausserordentlich feuergefährlich und die Arbeit bei der Brauntransiederei gehört zu den unangenehmsten, die man dem Arbeiter bieten kann. Deshalb hat man in letzter Zeit Fettstoffe aus dem Abfall, welcher bei der Medizintranfabrikation übrig bleibt, gepresst. Damit erhält man einen noch sehr fein aussehenden, hellen Brauntran, der sich jedoch sehr wenig für Lederschmiere eignet, da er bei der Berührung mit vergetabilischem Gerbstoff im Leder zu gähren anfängt und dadurch eine Schädigung des Leders veranlasst. Presstran enthält sehr wenig Dégrasbildner. Es scheint als ob diese Stoffe beim Pressen verloren gingen und in dem festen Abfall zurückbleiben. Eine Kombination beider Produktionsweisen des Pressens und Siedens wird diejenige sein, die eine Zukunft vor sich hat und die Anforderungen für die Zwecke der Lederbereitung zufrieden stellt. Norwegens Export von braunem Lebertran dreht sich jährlich um 25,000 Hektoliter in einem Werte von 600,000 Mark. Diese Quantität wird jedoch abnehmen, da Presstran leichter produziert werden kann — und weil auch leider das schwarze Mineralöl in fremden Hafenplätzen ein bequemes Surrogat für den norwegischen braunen Lebertran zwecks Mischung von Presstran abgibt. Aus den Fettstoffen vom Walfisch, Bottlenasen, Walrossen, Sahlers, Robben, Seehunden und anderen Specksäugetieren wird meist durch gelinde Wärme ein Fett ausgeschmolzen, wodurch man ein dünnflüssiges, klares Oel erhält, welches sich jedoch wegen der darin in ziemlich reichlichen Mengen enthaltenen tierischen Schleimstoffe nicht für das Leder eignet. Wird das Oel ähnlich wie der braune Lebertran gesotten, so erhält man ein bedeutend besseres Resultat. Speckbrauntran wird jedoch teurer als Leberbrauntran werden, da ein bedeutendes Versieden des Specktranes nicht zu vermeiden ist. Da das Welt-

quantum für Leberbrauntran nicht für den Bedarf für Lederschmiere genügt, gebraucht man grosse Massen von Specköl als Lederschmiere. Die meisten Gerber können die zwei Sorten nicht von einander unterscheiden. Verfasser meint, es sollte für deutsche, österreichische, russische und anderer Länder Gerbereien und Lederfabriken zweckmässig sein, die Sache in die eigene Hand zu nehmen und sich den Empfang braunen Lebertrans in reiner, einförmiger, unverfälschter und gut behandelter Qualität, wie sie sich für das Leder eignet, zu sichern. Eine Aktiengesellschaft, bestehend aus den Gerbereien obengenannter Länder, welche ja den norwegischen Lebertran verbrauchen, könnte die Hauptmassen des norwegischen braunen Lebertrans in einer gemeinschaftlichen Nachsiederei und Raffinerie zu einem vollständig fehlerfreien und für Gerbereizwecke fachmässig behandelten Brauntran verarbeiten. Man müsste den fertigen Tran darauf im Fasse plombiert direkt aus der Raffinerie nach den Gerbereien senden, franko Königsberg, Danzig, Stettin, Hamburg oder Rotterdam, zu einem einförmigen Preise gegen Konnossement zahlbar. Dadurch würde vermieden dass die Zwischenhändler irgend welche Gelegenheit erhalten zu Mischungen oder wie man dies nennt zur „Verbesserung“ des Tranes. Leber, Brauntran und Abfall dafür müsste auf der norwegischen Nordwest- und Nordostküste gesammelt werden, auf einer Strecke von 250 geographischen Meilen zwischen Kap-Stat und der russischen Grenze. Die Gerbereien müssten Aktien einer solchen Gesellschaft im Verhältnis zu ihrem jährlichen Verbrauch von Tran zeichnen, z. B. diejenige Gerberei, welche 500 kg Tran braucht, zeichnet für 50 Mk., 1000 kg Tran 100 Mk., 5000 kg Tran 500 Mk. u. s. w. Dies würde für den einzelnen eine billige Assekuranzprämie werden, um sich gegen das Ruinieren seines Leders durch einen unzuweckmässigen Tran zu schützen. Die gesammelte Quantität müsste auf die Gerbereien im Verhältnis zum Aktienbetrag verteilt werden. Auf diese Weise könnten sich auch kleinere Gerbereien daran beteiligen. Man darf jedoch nicht darauf rechnen, dass der Tran billiger als sonst werden würde, aber auch nicht teurer. Die Preise würden sich natürlich nach dem Ausfall der grossen Fischereisaison Februar-April und Juni-Juli und ausserdem nach dem Auftreten des Fisches richten. In diesem Jahre dürfte der Preis ungefähr 32 Pfg. oif Hafen bleiben.

R. L.

The gravimetric estimation of chromium.

W. Schoeller and W. Schrauth; (Chem. Zeit. 1909. 141. 1237).

The authors recommend the use of aniline as a reagent for the precipitation of chromium in the gravimetric estimation. The method depends upon the fact that whilst aniline as the base does not form chromium hydroxide with the chromium ions, it does combine with the acid formed by hydrolysis of the chromium salt, and the insoluble chromium hydroxide settles out. The procedure is as follows. A neutral solution of de chrome salt containing 0.1—0.2 grams of chromium and of about 300 c.c. volume, is heated to boiling and 3 c.c. of aniline added in portions of 1 c.c. at a time. The boiling is continued 5 minutes, when the hydrolysis should be complete, and the liquor allowed to stand a further 5 minutes on the water bath, when the precipitate settles to the bottom of the vessel. The liquor is decanted

off and the precipitate collected on a filter paper, washed, dried and ignited. The method gives results, agreeing very closely with those of the volumetric method in which the chromium is estimated as bichromate, and a trifle lower than those obtained by precipitation with ammonia. The advantages claimed for the method are, that, it gives a fine granular precipitate which is easily washed, and also, the precipitate does not absorb any salts present in the liquor, as is the case in the precipitation with ammonia or other alkalis. The method gives equally good results in the presence of divalent manganese salts and may be used as a means for the separation of chromium and manganese. The latter is better estimated in another portion of the solution, as complications may arise between the ammonium persulphate, used for its estimation, and the aniline, but on the other hand, the persulphate does not influence the estimation of the chromium by aniline. S. H.

New Books: Neue Bücher: Bibliographie:

Vor kurzem ist ein Werk erschienen: **„Die deutsche Leder- und Lederwaren-Industrie, deren Hilfs- und Nebenindustriestämme, sowie die einschlägigen Handelsgebiete in ihrer geschichtlichen Entwicklung und heutigen Bedeutung“** von Dr. Franz Jörisen, auf das wir unsere Leser hierdurch besonders aufmerksam machen wollen. Da der Haupttext des Buches in drei Sprachen deutsch, englisch und französisch, zum Abdruck gebracht ist, dürfte das Buch eine weite Verbreitung finden, besonders, da sein reicher Inhalt nicht nur für Deutschland Interesse hat, sondern ganz allgemein weite Kreise interessieren dürfte. Die vorzügliche Besprechung, die das Buch von Seiten verschiedener Fachgelehrten, in den Fachzeitschriften, sowie auch aus den Kreisen der Industrie heraus, gefunden hat, lässt seinen gediegenen Inhalt am besten erkennen. Es sei gestattet, im Auszuge einige Urteile über das Buch hier wiederzugeben: Herr Prof. Dr. Haenlein zu Freiberg in Sachsen schreibt unter anderem: „Die wissenschaftliche Literatur hat durch das Werk ohne Zweifel eine sehr willkommene und eigenartige Bereicherung erfahren und es gibt jedenfalls kein zweites Werk, das so geeignet wäre, den verschiedenen Zweigen der Lederindustrie ihre gegenseitige Abhängigkeit von einander an der Hand von Tatsachen vor Augen zu führen, als dieses. — Die zahlreichen, in den Text eingestreuten Abbildungen befördern das Verständnis ganz wesentlich und bilden ausserdem, besonders, soweit sie geschichtlicher, ethnographischer und kunstgewerblicher Natur sind, zugleich einen einzigartigen Schmuck des schön ausgestatteten Werkes. — Ohne Zweifel hat der Autor damit ein wichtiges Nachschlagewerk geschaffen für alle diejenigen, die in irgend einem Zweige der Lederindustrie oder einem Nebengewerbe derselben tätig sind.“

Herr Prof. Dr. Edm. Stiasny, Leeds, schreibt: „... Ich habe mit grossem Vergnügen in dem Buche gelesen, besonders in dem ausserordentlich schönen historischen Teil und in der Statistik. ...“

Herr Prof. Dr. Paessler zu Freiberg in Sachsen äussert sich: „... Das Erscheinen des Buches wird allgemein mit Freuden begrüsst werden, da es ein derartiges Werk in dieser Vollständigkeit und Vollkommenheit noch nicht gibt und infolgedessen eine schmerzlich empfundene Lücke ausgefüllt wird. ...“

Diese wenigen, im Auszuge wiedergegebenen Urteile werden genügen um dem Leser zu zeigen, dass es sich um ein Werk handelt, das ausserordentlich viel wertvolles Tatsachenmaterial birgt das für weite Kreise Interesse bietet, und als Nachschlagebuch unentbehrlich sein wird.

Das Buch ist im Selbstverlage des Verfassers erschienen und von demselben zu beziehen. (Dr. Franz Jörisen, Theklastrasse 11, Gross-Lichterfelde). Der Buchhändlerpreis ist Mk. 40.—. Da der Autor den Mitgliedern des I. V. L. I. C. das Buch zum Vorzugspreise von Mk. 30.— pro Exemplar anbietet, ist es notwendig beim Bestellen des Buches anzugeben, dass der Besteller Mitglied des I. V. L. I. C. ist.

„The German Leather and Leather Goods Industry, their Branches and Allied Industries together with a Supplement dealing with the Historical and Commercial Development and their Meaning.“

By Dr. FRANZ JOERISSEN.

The above is the title of a new book just published. As the chief portion of this book is published in three languages, German, English and French, it should have a wide circulation because of the value of its contents which are not only of interest for Germany but also of almost equal interest to all engaged in the leather or allied trades. The book has already received the highest praise from all the trade organs and leaders in the leather trade; it is full of valuable information and is extremely well arranged. It may be permitted here to quote an abstract of a review of the book by Prof. Dr. Haenlein of Freiberg: „The technical literature in connection with the leather trade has received valuable augmentation by the publication of this volume. No such work exists which is so suited for the branches of the leather industry and the allied trades. Everything is arranged together in a clear, concise form. A large number of photographs, blocks assist materially in illustrating the text. The book contains besides the ordinary processes, a historical and geographical review. Without doubt the author produces a work of extreme value and one which will be of great use to every branch of the leather and allied trades.“

Professor Stiasny of Leeds writes: „I have read the book with great pleasure especially the magnificent historic and statistical portion.“

Professor Paessler, writes: „The publication of this book will be received with great joy as such a volume dealing so thoroughly and completely with the subject does not exist.“

These few abstracts will suffice to shew what leading men think of this work. The volume is published by the author and can be obtained direct from him — Dr. Franz Jörisen, Theklastrasse 11, Gross-Lichterfelde, (Germany) or from all booksellers, Mark 40.—. The author will forward the book direct to members of the I. A. L. T. C. at Mark 30.—. Any member ordering the same, in order to get this reduction must certify that he is a member of the I. A. L. T. C. We recommend this volume to all our members as one without which no Leather Trades Library can be complete.

Il y a peu de temps a paru un ouvrage: „*L'industrie des cuirs et leur application en Allemagne et ses industries secondaires ainsi que les branches commerciales qui s'y rattachent dans leur développement et leur importance actuelle*“ du Dr. Franz Jörissen, sur lequel nous voulons par là éveiller l'attention de nos lecteurs. Comme le texte principal du livre a paru en trois langues en allemand, en anglais et en français, il est appelé à trouver une grande propagation, surtout parce que son contenu n'a pas seulement de l'intérêt pour l'Allemagne, mais pour des sphères beaucoup plus étendues. L'avis que différents savants de la branche ont donné dans les journaux, de même que l'avis donné par l'industrie même prouvent le mieux sa valeur. Qu'il nous soit permis de reproduire ici l'opinion de quelques-uns de ces savants sur le livre. Mr. le prof. Dr. Haenlein de Freiberg en Saxe écrit entre autres: „La littérature scientifique a, sans aucun doute, été enrichie par cet ouvrage d'une façon bienvenue et particulière; il n'existe pas un second ouvrage qui démontre par des faits aux différentes branches de l'industrie qu'elles dépendent l'une de l'autre. Les nombreuses illustrations qui se trouvent dans le texte peuvent être considérées comme des commentaires éclairant ce dernier et outre cela forment surtout si elles sont de nature historique, ethnographique et artistique un ornement particulier pour ce bel ouvrage. L'auteur a produit un ouvrage de recherches pour tous ceux qui s'occupent de cette industrie ou des industries qui s'y rattachent.“

Mr. le prof. Dr. Edmond Stiasny de Leeds écrit: „J'ai lu ce livre avec beaucoup de plaisir, surtout sa partie historique et statistique extraordinairement intéressante.“

Mr. le prof. Dr. Paessler de Freiberg en Saxe s'exprime comme suit: „L'apparition de ce livre sera saluée partout avec beaucoup de plaisir, surtout parce que un pareil ouvrage n'existe pas encore dans cette perfection et dans cette étendue et que par là une lacune péniblement ressentie se trouve comblée.“

Ces quelques avis que nous avons reproduits suffiront pour prouver au lecteur qu'il s'agit d'un ouvrage qui traite d'une matière qui a de l'intérêt pour des sphères étendues et qui sera surtout utile pour des recherches. L'auteur est en même temps l'éditeur de l'ouvrage, qui est livré par lui. (Dr. Franz Jörissen, Theklastrasse 11, Gross-Lichterfelde, Allemagne.) Le prix de librairie est de Mks 40; comme l'auteur fait aux membres de l'A. I. C. I. C. prix de faveur de Mks 30, par exemplaire, il est urgent d'indiquer en commandant le livre qu'on est membre de l'A. I. C. I. C.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Notre éminent confrère, Monsieur le Prof. Dr. *Edouard Nihoul* vient d'être nommé Professeur à l'Université de Liège, en remplacement de Monsieur le Prof. Dr. J. Krutwig. Nous le prions d'agréer nos plus chaleureuses félicitations.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 394.

Collegium.

5. II. 1910.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Soeben erst gelangte die Mitteilung an uns, dass unser Mitglied

Hans Nussbaumer,

Direktor der Marko Lederfabrik, Rozsnyo (Ungarn) am 18. August 1909 nach kurzem schwerem Leiden in Bozen in Tirol im 55. Lebensjahre verschieden ist. (Died: Hans Nussbaumer. — Décédé: Hans Nussbaumer.)

Ueber Tran und Tranproduktion.

On Fish-oil and its production.

Des huiles de morue et de leur production.

Von VALD. BOEGH.

Bei der Redaktion eingelaufen am 31. XII. 1909.

Der Artikel des Herrn O. A. Jacobsen über obiges Thema (siehe das Referat im Collegium No. 393, Seite 40) veranlasst mich, folgendes zu bemerken:

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass wo Hr. Jacobsen über die praktische Seite der Gewinnung von Dorschtran in Norwegen spricht, er sich auf festem und sicherem Boden befindet. Es sind Sachen, die er aus eigener Erfahrung kennt, und für die Mitteilungen, die er in dieser Beziehung gibt, hat die Oeffentlichkeit nur Grund, ihm dankbar zu sein.

Was seinen Vorschlag bezüglich der Errichtung einer internationalen Aktiengesellschaft zur Ausnützung des braunen norwegischen Dorschtrans betrifft, so muss man denselben in der Beleuchtung der besonderen Verhältnisse sehen, die momentan in Norwegen obwalten. Es hat in Norwegen, besonders nach der Unionsprengung in 1905, eine wachsende Bestrebung stattgefunden, die natürlichen Reichtumsquellen des Landes auszunützen, und als man eingesehen hat, dass dies nur langsam gehen würde, wenn man nur mit dem im Lande selbst aufgesparten Kapital arbeiten könnte, haben viele Leute versucht, ausländisches Kapital für norwegische Unternehmungen zu interessieren. In der Befürchtung, dass diese Bestrebungen zu weit gehen und darin resultieren könnten, dass das fremde Kapital sich zuletzt ganz als Herr über die norwegischen Produktionsmittel aufspielen möchte, hat der „Storting“ verschiedene gesetzliche Bestimmungen eingeführt, deren Absicht die Sicherung des Besitzes der norwegischen Werte (z. Beisp. der Wasserkräfte) für den norwegischen Staat und seine Staatsbürger ist, deren Wirkung aber auch eine Erschwerung der Anbringung fremden Kapitals in norwegischen Unternehmungen sein wird.

Infolgedessen zerbrechen sich jetzt sicherlich viele gute norwegische Patrioten ihr Gehirn mit der Ausfindung von Mitteln, um trotz der betreffenden Bestimmungen doch das fremde Kapital für die Ausnützung der norwegischen Werte zu interessieren. Inwieweit der Vorschlag des Herrn Jacobsen praktisch ist oder nicht, werde ich nicht zu beurteilen versuchen, ich habe das obige nur als Erklärung dafür angeführt, dass heute von norwegischer Seite Vorschläge hervorkommen können, die durch ihre Ungewöhnlichkeit Erstaunen hervorrufen können, und die vielleicht nicht in Ländern, wo die Anbringung fremden Kapitals leichter ist, als es momentan in Norwegen der Fall ist, gemacht werden würden.

Ich komme jetzt zu dem Punkte, wo ich gern einen Einwand machen möchte, da nämlich der Herr J. den braunen Dorschlebertran als das „allein selig machende“ Lederschmiermittel aufstellt, während er den aus dem Speck der Seesäugetiere gewonnenen Tran als ein inferiores Produkt hinstellt, das nur deshalb als Lederschmiere Verwendung finde, weil die Weltproduktion von Dorschlebertran nicht genüge. Hier befindet Herr J. sich auf schwankendem Boden, hier kommt er mit einer Behauptung, deren Beweis ihm sicherlich schwierig fallen wird. Es ist wohl wahrscheinlich, dass man in Norwegen, wo man von Alters her bequemen Zutritt zum Dorschtran gehabt, und wo man ihn von Alters her als Lederschmiere gebraucht, ihn allein verwendet. Hier in Dänemark haben wir aber in eben so langer Zeit — durch den königl. grönländischen Handel — zu dem Robben-Specktran bequemen Zutritt gehabt und ihn als Lederschmiere verwendet, und es würde deshalb ebenso natürlich sein, wenn wir sagten: „Der Robbentran ist die hauptsächlichste Lederschmiere, weil aber die Weltproduktion nicht genügt, verwendet man auch Lebertran von verschiedenen Fischen wie Dorsch, Eishai¹⁾ usw.“

Wenn wir nun diese zwei Auffassungen gegen einander aufstellen, welche ist dann die Richtige? Ich will gleich sagen, dass zwischen den reinen Fettstoffen, Dorschtran und Robbentran, nur ein sehr geringer Unterschied zu bestehen scheint. Herr Jacobsen sagt, die meisten Gerber können sie von einander nicht unterscheiden. Ja, es geht den Chemikern beinahe ebenso: die chemischen Konstanten, Jodzahl, Verseifungszahl usw. sind ungefähr dieselben bei den zwei Transorten, auch bei der Verseifung verhalten sie sich beinahe gleich; doch kommen im Dorschtran wie in allen Lebertranen einige Gallenfarbstoffe vor, die im Robbentran fehlen, und die es ermöglichen, die reinen Transorten von einander zu unterscheiden, während die Reaktionen bei Mischungen total versagen. Ich bin denn auch zu der Anschauung am meisten geneigt, dass ein reiner, guter und in zweckmäßiger Weise hergestellter Dorschtran eine ebenso gute Lederschmiere darstellt als der Robbentran. Ich habe jedenfalls in meiner 23 jährigen Wirksamkeit als Leiter der Versuchsanstalt des dänischen Gerbervereins keine Erfahrungen gemacht, die dagegen sprächen.

¹⁾ Es dürfte auf einem Missverständnis beruhen, wenn Herr J. von Specktran aus dem Eishai spricht. Der Eishaitran, den wir bei uns kennen, ist jedenfalls ein Lebertran. Bekanntlich ist der Eishai ein Fisch, und die dicke Speckschicht, die sich bei den Seesäugetieren dicht unterhalb der Haut befindet, fehlt ja auch bei den Fischen, die als kaltblütige Tiere diese wärmeisolierende Schicht nicht brauchen.

Die Frage dürfte sich doch anders stellen, wenn wir nicht an die reinen Fettstoffe, sondern an die vielen verschiedenen Handelswaren denken. Herr Jacobsen spricht selbst von „magerem“ und „fetterem“ Tran. Mir kommt es als ein Widerspruch vor, einen Fettstoff als „mager“ zu bezeichnen, und ich verwende diese Bezeichnung nicht selbst, aber — sollen die Worte einen Sinn haben, so muss „fett“ mit „rein“, „mager“ mit „unrein“ synonym sein. Was sind es denn für „Unreinheiten“, wovon die Rede hier ist? In dem Zusammenhang, in welchem Herr J. das Wort „mager“ benützt, denkt er an das Degrasin (d. h. die Oxyfettsäuren und ihre Glyceride). Dieser Stoff existiert entschieden im Dorschtran oder Robbentran im natürlichen Zustande, in welchem er in dem Tiere vorkommt, nicht und auch nicht in den frischen Organen. Der Dampf-Medizintran, der aus vollständig frischen Dorschlebern unter Verhältnissen gewonnen wird, bei denen man jede Oxydation vollständig zu vermeiden sucht, ist ganz farblos und frei von Degrasin, und aus dem grönländischen Robbenspeck, der übrigens in frischem Zustande ein sehr appetitliches Produkt sein und selbst für verwöhnten Europäer-Gaumen einen delikaten Geschmack haben soll, ist es jedenfalls einmal gelungen, einen ganz farblosen und auch ganz degrasinfreien Tran zu gewinnen²⁾. Das Degrasin entsteht erst im Tran, wenn er der Luft ausgesetzt wird, und besonders scheint es sich zu bilden, wenn dies bei höherer Temperatur geschieht, also z. Bsp. wenn der Tran durch Kochen oder Sieden aus dem Speck oder der Leber ausgeschmolzen wird. Je höher die Temperatur ist, der der Tran bei diesem Sieden ausgesetzt wird, und je länger er dieser höheren Temperatur ausgesetzt wird, desto dunkler wird der Tran, und desto grösser scheint sein Degrasingehalt, unter übrigens gleichen Verhältnissen zu werden. Dass der Degrasingehalt bei Lagerung zunimmt, wie Herr J. anführt, ist wohl richtig, wenn die Luft aber nicht reichlichen Zutritt hat, geht diese Zunahme äusserst langsam vor sich. Von 5 Robbentranmuster, die ein Jahr in wohl zugedropften Flaschen in meinem Laboratorium gestanden hatten, konnte ich bei 3 gar keine Änderung des Degrasingehaltes nachweisen, und bei 2 lag die Zunahme innerhalb der Grenzen der Analysenfehler.

Es ist ja aber nicht diese „Unreinheit“, die man bei dem Tran, der als Lederschmiere verwendet werden soll, fürchtet. Im Gegenteil meint man ja — und wohl mit Recht — dass sie das Leder „chemisch weichmachend“ beeinflusst. Es gibt aber andere Unreinheiten, die man fürchtet, und zwar mit ebenso gutem Recht. Herr J. nennt sie selbst, bespricht sie aber nicht eben da, wo man sie am ehesten suchen sollte, nämlich bei dem Presstran. Er nennt sie „tierische Schleimstoffe“. Wie schon gesagt, wird die ganz frische Dorschleber zur Fabrikation des Medizintranes verwendet, und man darf sicher

²⁾ Der Inspektor für Nord-Grönland, Herr Daugaard-Jensen brachte mir im vorigen Winter ein solches Tranmuster, das er im noch vorausgegangenen Winter in Grönland aus frischem Speck in der Weise gewonnen hatte, dass der Speck in kleine Stücke geschnitten wurde, dann mit Holzkeulen tüchtig durchgeklopft und schliesslich in einen Eimer bei Zimmertemperatur hingestellt wurde. Durch das Klopfen wurde das Zellengewebe zum grössten Teil gesprengt, und als der Speck schmolz, floss der klare, farblose Tran aus, so dass die Zellennembrane abgesiebt werden konnten. Das Muster war wie gesagt farblos, als ich es empfing, hatte es aber angefangen ranzig zu werden. Ich meinte doch aus dem Geschmack schliessen zu können, dass, wenn dieser ranzige Beigeschmack nicht dagewesen wäre, es ein ganz angenehmes Speiseöl sein könnte.

voraussetzen, dass der Leberabfall, der zur Brauntrangewinnung verwendet wird, mehr oder weniger in Fäulnis begriffen ist. Im schwammigen Drüsengewebe der Fischleber befinden sich Eiweisskörper in Menge, die durch Fäulnis sehr leicht angreifbar sind und durch diese in verschiedene Zersetzungsprodukte übergehen. Ein Teil von diesen sind im Trane löslich, und wenn dieser aus der Leber durch Pressen gewonnen wird, gehen diese flüssigen Zersetzungsprodukte in Menge in den Tran über, und mit ihnen folgen Enzyme und Fäulnisorganismen, die natürlich reichlich in der faulenden Leber vorhanden sind. Ein solcher Tran ist selbstverständlich für das Leder nicht gesund. Wenn die Verhältnisse in diesem übrigens solche sind, dass Gährung und Fäulnis eintreten können, bringt der Tran alle Bedingungen mit, die dieselben begünstigen und einleiten können, nämlich sowohl die Fermente selbst, als auch vorzügliche Nahrungsstoffe für die Gährungsorganismen. Ist der Tran aber vor dem Gebrauch gekocht oder gesotten worden, so ist diese Gefahr so ziemlich entfernt worden, indem die Fermente und Organismen bei der hohen Temperatur getötet und die stickstoffhaltigen Zersetzungsprodukte entweder koaguliert und niedergeschlagen oder jedenfalls so umgebildet worden sind, dass sie nicht länger so gute Nahrungsstoffe für die Bakterien wie früher sind. Ein Tran, der durch Kochen dunkel geworden ist, ist aber nicht leicht von einem hellen Presstran, dessen Farbe durch Zusatz eines sehr dunklen Produktes verbessert worden ist, zu erkennen, und ich darf natürlich nicht verleugnen, dass es Zwischenhändler gibt, die mit dem Presstran derartige Manipulationen, die ihn in der Reellität natürlich nicht verbessern, vornehmen. Es ist also klar, dass — was den Dorschtran betrifft — hier eine Gefahr existiert, gegen die man sich nur sichern kann, wenn man den Tran direkt von einem Produzenten erhält, für dessen Fabrikationsmethode man Garantien hat.

Besteht nun diese Gefahr beim Specktran auch? Ich meine: Nein. Denn während die Leber, aus der der Dorschtran gewonnen wird, eine schwammige Drüse mit leicht zersetzbaren Eiweisskörpern in Massen ist, so ist der Speck das Fett selbst, nur durch einige Zellennembrane zusammengehalten, ebenso wie Schweinespeck und Ochsentalg. Der Tran wird immer (jedenfalls in Grönland) aus dem Speck durch Ausschmelzung gewonnen, wobei die Zellennembrane gebraten werden und zu Boden sinken, ganz wie die Grieben bei der Talgausschmelzung. In Grönland nennt man diese Reste „Finken“, und sie finden nur als Brennstoff unter den Pfannen, in denen die Ausschmelzung vor sich geht, Verwendung.

Man sieht also, dass die reiche Quelle von stickstoffhaltigen Fäulnisprodukten und Fermenten, die bei dem Lebertran vorhanden ist, beim Specktran gar nicht existiert, und ich meine deshalb, dass es berechtigt ist, den Schluss zu ziehen, dass die Gefahr, einen mit Gährungsprodukten und Fermenten überfüllten Tran zu bekommen — eine Gefahr, die unstreitig vorhanden ist, wenn man Dorschtran kauft, ohne die Fabrikationsweise genau zu kennen, — bei Specktran nicht vorliegt, selbst wenn die Ausschmelzung (was bei dem hellen Robbentran der Fall ist, und worauf Herr Jacobsen wahrscheinlich hindeutet, wenn er sagt, dass „die Art und Weise, wie man Specköl kocht, nicht für das Bedürfnis des Leders passt“), bei einer Temperatur geschehen ist, bei der man nicht sicher ist, die Fermente und Bakterien unschädlich zu machen.

Sollte man aus diesem Grunde sich doch vor der Verwendung des hellen Robbentrans fürchten, so könnte man ja den braunen verwenden. Was den grönländischen braunen Robbentran betrifft, so ist derselbe nicht nur bei der Ausschmelzung aus dem Speck, die in Grönland vor sich geht, einer bedeutend höheren Temperatur als der helle Tran unterworfen gewesen, sondern er wird auch nach der Ankunft in Kopenhagen einem Nachsieden unterworfen; hier wird man also gegen Gefahren der hier besprochenen Art vollkommen gesichert sein.

Schliesslich muss ich bemerken, dass Herr J. sich sicherlich irrt, wenn er meint, dass ein stark gesottener Specktran teurer als der braune Lebertran wird, und dieses durch ein bedeutendes Versieden erklärt.

Sollte das Preisverhältnis zwischen zwei derartigen konkurrierenden Produkten sich nicht mehr nach der Wertschätzung der Konsumenten als nach den Produktionsunkosten richten? Wenn also Herr Jacobsen bemerkt hat, dass der braune Robbentran in einem höheren Preise gehalten wird und einen solchen erreicht, wie der braune Dorschlebertran, so scheint dieses Verhältnis wohl eher dafür zu sprechen, dass meine Anschauung über die Wertverhältnisse zwischen Specktran und Lebertran unter den Verbrauchern die allgemeinere ist.

Ueber die Vorgänge bei der Lederbildung.

What takes place in the formation of Leather. — Ce qui se passe pendant la formation du cuir.

Von Dr. W. FAHRION.

(Fortsetzung.)

Den endgültigen Beweis dafür, dass für die Sämischerbung Peroxyde oder aktiver Sauerstoff unbedingt erforderlich sind, brachten schliesslich Gerbeversuchen mit Hautstücken. Ein durch Alkohol entwässertes Stück Blasse wurde in zwei gleiche Teile geteilt und je eine Hälfte 14 Tage lang in eine alkoholische Lösung von 5 g Peroxysäuren (II + III), oder von 5 g umgelagerten Oxyssäuren (II + III) gelegt. Aus der Peroxydlösung resultierte ein hellgelb gefärbtes, weiches und züiges Sämischeder, das auch nach dem Einlegen in Wasser seine guten Eigenschaften beibehielt. Aus der umgelagerten Lösung dagegen wurde ein Produkt von rotbrauner Farbe erhalten, das zwar naturgemäss undurchsichtig war, aber trotz aller Stollversuche brettartig hart blieb und durch Behandlung mit Wasser noch minderwertiger wurde. Daraus folgt, dass die Lactone, trotzdem sie von der Haut aufgenommen werden und ihr einen gewissen Grad von W. B. verleihen, nicht imstande sind, das Zusammenkleben der Hautfasern zu verhindern, d. h. dass die Lactone keine Gerbstoffe sind.

Aber nicht nur der aktive Sauerstoff, sondern auch die Carboxylgruppe der Peroxysäure ist für die Sämischerbung unentbehrlich. Dies zeigen die nachstehend beschriebenen Versuche.

Von einer etwa 10%-igen alkoholischen Lösung der Tranfettsäure werden 10 ccm mit n.-Natronlauge neutralisiert, Verbrauch 3,60 ccm. Mit dieser und

mit 10 ccm der unveränderten Lösung einerseits und mit je 2,5 g Hautpulver andererseits wurden in bekannter Weise — sechstägiges Liegen, dann Extraktion mit Alkohol — zwei parallele Gerbversuche mit folgenden Resultaten ausgeführt:

	Versuch mit Säure	Versuch mit Salz
Acidität des alkoholischen Auszugs, in ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH	3,30 (3,60)	0,35 (0)
Jodzahl der petrolätherlös. Säuren .	121,2	120,5
W. B.	59,7	6,5
Maskierte Oxyssäuren	3,1%	12,1%

Aus den Jodzahlen folgt zunächst, dass die Autoxydation der ungesättigten Tranfettensäure durch die Salzbildung nicht beeinträchtigt wird. Trotzdem scheint das Salz nicht gerbend zu wirken. Dieser Schluss ist allerdings aus dem Grunde nicht ganz einwandfrei, weil das verschwundene Alkali von der Haut aufgenommen worden sein muss — alkoholunlösliche Alkalisalze der Oxyssäuren sind unwahrscheinlich — und die W. B. ungünstig beeinflussen kann. Es wurde daher auch noch ein vergleichender Versuch mit dem Aethylester gemacht, in welchen die Tranfettensäure mit Hilfe alkoholischer Schwefelsäure umgewandelt wurde. Er stellte ein gelbes, völlig neutrales Oel dar. Vom Hautpulver wurden wiederum 2,5 g in Verwendung genommen.

	Versuch mit Säure	Versuch mit Ester
Acidität des alkoholischen Auszugs, in ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH	3,10 (3,75)	0,12 (0)
Gerbstoff angewendet	1,149 g	1,288 g
Gerbstoff wiedergefunden	1,050 g	1,190 g
Jodzahl der petrolätherlös. Säuren .	118,2	144,4
W. B.	70,2	17,0
Maskierte Oxyssäuren	4,0%	3,9%

Wie der Glycerinester oxydiert sich somit auch der Aethylester wesentlich langsamer als die freie Säure und der Autoxydation geht hier wie dort eine partielle Abspaltung des Alkohols voraus. Trotzdem und trotz einer genügenden Menge maskierter Oxyssäuren ist die mit dem Aethylester erzielte Gerbung nur eine geringe.

Schliesslich wurden auch noch Gerbeversuche mit einem ungesättigten Kohlenwasserstoff angestellt und zwar mit Terpentinöl, von welchem Engler²⁴⁾ nachgewiesen hat, dass es bei der Autoxydation Peroxyde liefert. 5 g Hautpulver werden mit überschüssigem Terpentinöl (Jodzahl 328,5, Theorie 372) getränkt, abgepresst und nach sechstägigem Liegen mit Aether ausgezogen. Der grösste Teil des Gerbemittels hatte sich verflüchtigt, der geringe Verdunstungsrückstand war stark oxydiert und zeigte nur mehr die Jodzahl 87,2. Wider Erwarten erwies sich aber das Hautpulver als ganz ungegerbt, die W. B. war 0. Ein etwas besseres Resultat, nämlich die W. B. 8,0, wurde erhalten, nachdem bei einem analogen Versuch das Hautpulver zunächst mit Alkohol und Petroläther behandelt worden war. Der Aether hinterliess in diesem Falle ein ziemlich dünnflüssiges, gelbes Oel mit der Jodzahl 131,7, das sich als deutlich sauer erwies. Zu einem weiteren Versuch wurde ein grösseres Blöckenstück mit Alkohol entwässert, mit Petroläther und dann mit

²⁴⁾ Berl. Berichte 33, 1090 (1900).

Terpentinöl getränkt und unter öfterem Stollen 8 Tage an der Luft aufgehängt. Wegen der Flüchtigkeit des Gerbmittels wurde die obige Behandlung noch zweimal wiederholt. Das so erhaltene Leder war weich und zülig und glich auch in seiner rein weissen Farbe und in seinem Verhalten gegen Wasser mehr dem Japan- als dem Sämischleder. Die Untersuchung erfolgte erst $\frac{1}{2}$ Jahr später. Die Extraktion mit Aether und Alkohol lieferte nur 2,0% einer amorphen gelben Masse, welche sowohl Säuren als Lactone enthielt, denn die Säurezahl betrug 4,9 und stieg durch Verseifung auf 13,0. Auch der Gehalt des Terpentινόlleders an maskierten Oxyssäuren war sehr gering, es wurden deren nur 0,4% ätherlösliche, alkohollösliche nur in Spuren gefunden. Die Säurezahl der ersteren betrug 25,0, die W. B. des extrahierten Leders nur 22,3. Dass auch zu dieser geringen Gerbewirkung vorherige Säurebildung nötig ist, beweist wiederum für die Sämischgerbung die Unentbehrlichkeit der Carboxylgruppe im Gerbmittel.

Aus dieser Unentbehrlichkeit wird man den Schluss ziehen müssen, dass die erste Phase der Reaktion, welche sich zwischen der Peroxyssäure und der Hautfaser abspielt, eine Salzbildung ist, d. h. eine Anlagerung der Carboxylgruppe an eine basische Gruppe des Hautmoleküls. Stiasny bestreitet die Möglichkeit einer derartigen Salzbildung, aber es will mir scheinen, als ob die von ihm angeführten Gründe nicht ganz stichhaltig wären. Er betont zunächst, dass das Hautpulver von schwächeren und stärkeren Säuren, z. B. von Mono-, Di- und Trichloressigsäure gleiche Gewichtsmengen aufnimmt, dass somit die Affinitätskonstante ohne Einfluss ist. Aber das Hautpulver besteht noch lange nicht aus Molekülen, vielmehr setzen sich seine Partikel aus Tausenden von Einzelmolekülen zusammen.) Es sind daher vorbereitende physikalische Prozesse notwendig, um auch die inneren Partien mit der Säure in unmittelbare Berührung zu bringen, welche letztere selbstverständliche Voraussetzung jeder chemischen Reaktion ist. Auf die Grösse der Säureaufnahme ist daher nicht nur die Affinitätskonstante von Einfluss, sondern auch das Diffusionsvermögen. Je rascher eine Säure oder ihre wässrige Lösung in das Innere der Haut eindringt, um so mehr wird letztere in einem gegebenen Zeitraum von jener aufnehmen. Da nun das Diffusionsvermögen im allgemeinen mit steigendem Molekulargewicht sinkt, und dieser Umstand der steigenden Affinitätskonstante entgegenwirkt, so schliesst m. E. die Aufnahme gleicher Gewichtsmengen der Chloressigsäuren die chemische Natur des Vorganges nicht aus.

Dass von aromatischen Säuren mehr aufgenommen wird als von fetten, hängt vielleicht mit dem starken Quellungsvermögen der letzteren zusammen, welches eine starke Volumenvermehrung der einzelnen Hautfasern und damit eine Verengung der ins Innere führenden Wege mit sich bringt.

Auch dass Hautpulver aus wässriger Lösung mehr Säure aufnimmt als aus alkoholischer, scheint mir nichts gegen die chemische Natur des Prozesses zu beweisen. Wenn ich eine bestimmte Menge Alkali in alkoholischer Lösung mit Oelsäure neutralisiere, so brauche ich dazu die aus den Molekulargewichten berechnete Menge. Wenn ich aber dasselbe Quantum Alkali in wässriger Lösung neutralisiere, so verbrauche ich ungleich mehr Oelsäure. Der Grund hierfür ist bekanntlich die Hydrolyse des ölsäuren Alkalis, welches durch Wasser in freies Alkali und saures Salz zerlegt wird. Angesichts des

zweifelloos hohen Molekulargewichts der Haut darf man auch bei ihren Salzen eine derartige Hydrolyse als ziemlich sicher annehmen.

Schliesslich darf man auch bei derartigen Versuchen keine allzu grossen Differenzen erwarten. Beispielsweise habe ich ein Hautpulver mit Dorschtran sämischgar gemacht, d. h., wie sich später herausstellte, nur teilweise, denn die W. B. betrug nur 37,8. Je 2 g gegerbtes und ungegerbtes Hautpulver wurden mit 40 ccm Wasser angereicht und alsdann 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure zugemischt. Nach 24 Stunden wurde durch Leinwand filtriert und ein aliquoter Teil des Filtrats mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlange titriert. Es zeigte sich, dass die Säureaufnahme pro 1 g Hautpulver 3,3 und 3,9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure betrug. Die Differenz ist somit nur 0,6 ccm oder, unter Berücksichtigung der unvollständigen Gerbung, etwa 0,5% HCl. Da aber, wie früher gezeigt wurde, schon ein geringer Bruchteil eines Prozents vom Gewicht der Haut an Sauerstoff zur Sämischerbung genügt, so darf auch obige Differenz nicht vernachlässigt werden.

Auf Grund der vorstehenden Ausführungen halte ich eine Salzbildung zwischen der Peroxysäure und dem Hautmolekül und eine Anlagerung der Carboxyl- an eine stickstoffhaltige Gruppe, als erste Phase des Sämischerprozesses, für durchaus möglich. Als zweite Phase folgt alsdann die Oxydation des Hautmoleküls und für diese Oxydation bringt, vom Standpunkt der Englerschen Theorie aus, die vorhergegangene Salzbildung den Vorteil mit sich, dass Autoxydator und Acceptor in einem und demselben Molekül vereinigt sind. Als Angriffsobjekt für den aktiven Sauerstoff kommt a priori eine stickstoffhaltige Gruppe des Hautmoleküls in Betracht und zwar vermutlich dieselbe wie für die Salzbildung. Jedenfalls geht aus den klassischen Untersuchungen Bambergers²⁵⁾ über die Oxydation der Aminokörper durch aktiven Sauerstoff hervor, dass diese Oxydation durch die Salzbildung zum mindesten nicht beeinträchtigt wird, denn die meisten Aminokörper wurden in salzsaurer Lösung d. h. in Form von Salzen, zur Reaktion gebracht.

Dass der aktive Sauerstoff der Tranperoxysäure tatsächlich mit einer stickstoffhaltigen Gruppe des Hautmoleküls chemisch zu reagieren vermag, schliesse ich aus folgenden Versuchen. Je 1 g kleingeschnittene Baumwolle, Seide und Wolle, sowie 1 g Hautpulver wurden im Erlenmeyerkolben mit je 10 ccm einer (etwa 70%-igen) alkoholischen Lösung der Peroxysäuren (I + II + III) übergossen. Nach 3 Tagen wurden 10 ccm frischbereitete alkoholische Jodkaliumlösung, nach weiteren 6 Stunden einige 60 ccm Wasser und etwas Stärkelösung zugefügt und mit Thiosulfatlösung auf Farblos titriert. Die erhaltenen Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

	Thiosulfatlösung verbraucht	Aktiver O verschunden
1. Blinder Versuch	4,85 ccm	—
2. Baumwolle	4,85 „	—
3. Seide	3,85 „	0,7 mg
4. Wolle	1,55 „	2,3 „
5. Hautpulver	2,0 „	2,0 „

²⁵⁾ Berl. Berichte 1893—1902.

(Fortsetzung folgt.)

No. 395.

Collegium.

12. II. 1910.

Commercial Analysis of Oil in Egg Yolk by Means of Different Solvents.

*Die technische Analyse des Eieröles in Eigelb
vermitteltst verschiedener Lösungsmittel.*

*L'analyse technique de l'huile dans le jaune d'oeuf au moyen
de différents solvants.*

By Dr. J. GORDON PARKER and M. PAUL.

Contribution from the Leatherseller's Company's Technical College.
London, S. E.

Received for publication 17. I. 1910.

In the analysis of Egg Yolk for use in the Leathers Trade, the all important constituent is the percentage of egg oil or in other words, the percentage of fatty matter contained, which can be used in the manufacture of gloving or other leathers. Ferdinand Jean¹⁾ has given the differences obtained by extracting egg yolk with various volatile solvents, and the results published by other authors since Jean's paper are as follows:

Upon dry Egg Yolk.	Petroleum ether	48.24 oil per cent
	Ethyl ether	50.83 " " "
	Carbon disulphide	50.45 " " "
	Carbon tetrachloride	50.30 " " "
	Chloroform	57.66 " " "

It has been claimed that the differences in the amount of oil obtained by various methods of extraction are due to the solubility of the lecithin and albuminous matter in the solvents. More recently this important question has been studied by Kathreiner and Schorlemmer²⁾ and also by Vignon and Meunier³⁾ who have proposed that Chloroform should be adopted as the standard or official solvent for the chemical analysis of oil in Egg Yolk, giving as their reason that the lecithin is soluble in chloroform and secondly that it is important to have a solvent of definite chemical constitution. These authors found on analysing various samples of Egg Yolk that by extracting with chloroform, the figures obtained for the percentage of phosphorus and nitrogen were concordant and therefore, concluded that the lecithin was completely extracted. Schorlemmer and Sichling⁴⁾ on the other hand, have shewn that with a commercial Egg Yolk containing boracic acid as an

¹⁾ F. Jean. Congrès de Ch. Appliq. 1900, p. 482. Collegium 1903, p. 71.

²⁾ Kathreiner et Schorlemmer. Collegium 1903, p. 134, 137.

³⁾ Vignon et Meunier. Collegium 1904, p. 325 and 335.

⁴⁾ Schorlemmer and Sichling. Collegium 1906, p. 90.

antiseptic that the solvents also dissolved the boracic acid. It is generally admitted that the high results obtained by extraction with chloroform or carbon tetrachloride are due to a solution of the albuminoid matter and the lecithin. It was therefore, our desire, first to confirm this fact and secondly on confirmation to explain this analytically and thirdly to find the best solvent which would give results which would be the most correct from the consumers standpoint, in the sense that the percentage of oil found would not be influenced by the percentage of antiseptic used, by any adulteration or impurity which are frequently estimated as egg oil by the use of one or other of the common solvents. This question is one of no mean importance and to be completely dealt with requires a large number of analysis of egg yolk from different sources, not only egg yolk specially prepared but various samples of commercial egg yolk preserved with various preservatives and also adulterated in various proportions. The figures that we give are only obtained from one authentic sample of Siberian Egg Yolk. This sample, however, we know to be pure Egg Yolk from hens' eggs, the only addition being boracic acid added as an antiseptic. The sample of Egg Yolk was carefully dried in vacuum, a sufficient quantity of sand was added to split up the material so that the mixture could be dried rapidly in a vacuum oven thus avoiding a prolonged heating in the air which would be liable to oxidise the fatty matters and thus cause an error in the results. In order to estimate the percentage of egg oil, the following solvents were then used — Petroleum ether, Chloroform and Carbon tetrachloride. The Petroleum ether used was redistilled and only that portion boiling between 70 and 75 was used. The chloroform and carbon tetrachloride were pure by redistillation. The extractions were carried out in an ordinary Soxhlet Apparatus fitted with a condenser and the extraction was continued until the whole of the soluble matter was extracted. The results are the mean of four separate extractions and the analysis carried out upon the total oil thus extracted. The percentage of boracic acid present in the sample may be taken at 2%; the acidity is simply stated in c. c.'s of normal acid, the figures being obtained volumetrically; the percentage of nitrogen is determined by kjeldahl method; phosphorus determined as pyrophosphate of uranium by Moreau's method, which consists of oxidising the phosphorus contained in the material by fusing with the following mixture:

One part	Potassium Carbonate.
„ „	Sodium Carbonate.
Two parts	Potassium nitrate.

the fusion being carried out in a platinum crucible at as low a temperature as possible. The fused mass is then dissolved in hydrochloric acid neutralised by ammonia and precipitated in an acetic acid solution by means of acetate of uranium.

For the determination of unsaponifiable matter the oil was saponified by means of an alcoholic solution of metallic sodium which has the advantage of producing an anhydrous soap with extreme rapidity. Some soaps retain a considerable percentage of moisture with the result that the percentage of matter extracted is frequently increased especially when chloroform or carbon

tetrachloride are used as these solvents mix easily with water with the result that a considerable quantity of soap is removed and estimated as unsaponifiable matter. Chloroform containing only 2% of water will frequently dissolve as much as 10% of soap. From an examination of the figures in the table, it will be noted that the percentage of unsaponifiable matter obtained by extraction with ethyl ether and petroleum ether are very low. Ethylic ether gives 2.1% of unsaponifiable matter and the percentage of oil obtained, places this extractive agent midway between petroleum ether and carbon tetrachloride. We do not give the figures obtained by the use of this solvent as it is well-known that chloroform and carbon tetrachloride mix fairly rapidly with considerable quantities of water; any moist product, therefore, becomes easily dissolved and it was found that the unsaponifiable matter dissolved by chloroform and carbon tetrachloride was largely made up of soaps of a weak alkaline nature. The use of these materials, therefore, as extraction agents would permit of considerable adulteration by reason of the great capacity of egg yolk for emulsifying with soap; soap can therefore be introduced in commercial samples and if, as recommended by Kathreiner, Schorlemmer and Vignon, chloroform or carbon tetrachloride be used then this soap would be estimated as egg yolk. As the molecule of the fatty acid is extremely heavy by comparison with sodium or potassium, the increase in weight of the mineral ash is, therefore, very small, otherwise the difficulty of the detecting of these materials would be obviated by the production of ammonia soap.

The proportion of phosphorus and nitrogen contained in the extracted oil is to all intents the same by the three means of extraction and, further the relative proportion of phosphorus to nitrogen is remarkable; it appears to us, therefore, that it is to neither the albuminous nor the lethicin that the increase of yield is due (in lethicin the relation of phosphorus to nitrogen is 2.22). It seems that comparing the differences in the amount of saponifiable matter that there is an appreciable difference in the oil extracted. The difference in the amount of ash and also the acidity partly explains this, as the ash may be the residue of more or less complex solids contained in the water. From the figures obtained, therefore, we concur with previous workers that chloroform and tetrachloride have the advantage of being solvents of definite chemical constitution, but we consider that petroleum ether specially distilled and only that portion boiling between 74 and 76 centigrade should be used, that it would be easier to obtain this than to obtain carbon tetrachloride or chloroform either sufficiently pure or anhydrous. In the event of chloroform and carbon tetrachloride being used it is absolutely necessary to have the condenser perfectly dry and water tight in order to prevent the introduction of any moisture which would rapidly mix with the carbon tetrachloride or chloroform and falsify the figures. If the distillation is carried out by heating in an air oven instead of over a water bath this difficulty is overcome.

We simply desire to shew by the above results that this question requires further study and state our opinion that the determination of egg oil in egg yolk by means of ether, chloroform, or carbon tetrachloride gives results in percentage of egg oil which are not borne out by practical work.

EGG-YOLK.

	Original Egg-Yolk	Extractions by		
	% upon the original matter	Petroleum ether (75° C)	CHCl ₃	CCl ₄
		% upon the original matter		
Water	50.75	—	—	—
Oil	—	28.55	32.96	30.59
Colour	—	Clear	Intermediate	deep dark
Unsaponifiable	—	0.26	7.49 (Soap)	3.78 (Soap)
		% upon the oil extract		
Upon the ashes { Mineral matter	2.2	1.42	2.37	2.43
{ Insoluble ashes	—	0.64	1.77	1.84
{ Soluble ashes	—	0.78	0.60	0.59
{ Phosphorus	—	0.490	0.57	0.53
{ Chlorine	—	traces	traces	traces
{ Boracic acid	present	?	present	present
Phosphorus	0.412	0.791	0.783	0.705
Nitrogen	2.44	0.512	0.518	0.465
Relation P/N	—	1.54	1.51	1.51
Acidity (c.c. of normal acid)	32.7	10.1	30.6	26.2
Chlorine	0.38	0.015	0.19	0.35
Saponification value (with- out acidity)	—	206	177	185
S. G. at 75° C	—	0.917	0.937	0.952
Dilatation (15 @ 75° C)	—	0.494	0.0507	0.0492
Coefficient of expn by degree C.	—	0.00082	0.00084	0.00082
Fusion	—	28.29	34	31

After extraction of the oils Analysis of the soluble in water.

	% upon the original matter		
	Petroleum ether	CHCl ₃	CHCl ₄
Extract dry	2.48	2.3	1.91
Chlorine	0.18	0.126	0.14
Nitrogen	0.19	0.134	0.14
Phosphor	0	0	0
Acidity (c.c. of normal acid)	e.c. 10.6	4.6	4.0
Ashes	0.8	0.71	0.64
Boracic Acid.	Present	Present	Present

We purpose continuing this subject with a view to determining the amount of saline matters dissolved in the soxhlet by the different solvents either in their anhydrous condition or in the condition in which they usually exist containing a certain quantity of moisture, in which condition they usually reach the analyst. Unless the egg yolk is perfectly dried in vacuum it is extremely difficult to obtain perfect dessication; sufficient sand must be added to obtain a perfect state of division, otherwise the prolonged heating in the air is liable to oxidise the fatty matters and thus cause the introduction of a further error of no mean proportion.

The above must only be considered as a note on this subject, further work is already in hand on standard samples obtained from different parts of the world.

Ueber die Vorgänge bei der Lederbildung.

What takes place in the formation of Leather. — Ce qui se passe pendant la formation du cuir.

Von Dr. W. FAHRION.

(Fortsetzung.)

Man sieht, dass die Menge des verschwundenen aktiven Sauerstoffs zwar in allen Fällen gering, aber deutlich differenziert ist. Die stickstofffreie Baumwolle verhält sich ganz indifferent, die Seide zerstört weniger²⁶⁾ und die Wolle sogar mehr aktiven Sauerstoff als die Haut. Der letztere Umstand spricht — beiläufig bemerkt — gegen die Vermutung, dass die Wolle aus der Haut durch eine Art Sämischprozess entstehe⁸⁾.

Ein ganz anderes Bild ergaben die obigen Faserstoffe in ihrem Verhalten gegen die umgelagerten Oxyssäuren. Je 1 g wurde mit 5 ccm einer alkoholischen Lösung der durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbad umgelagerten Peroxysäure III imprägniert, nach freiwilligem Verdunsten des Alkohols 6 Tage an der Luft liegen gelassen und hierauf mit heissem Alkohol erschöpfend ausgezogen.

	Farbe des extrahierten Faserstoffs	Oxysäuren wiedergefunden	Oxysäuren absorbiert
1. Blinder Versuch . . .	—	0,476 g	—
2. Baumwolle	schwach gelblich	0,456 „	0,020 g
3. Seide	„	0,477 „	—
4. Wolle	farblos	0,471 „	0,005 „
5. Hautpulver	hellbraun	0,336 „	0,140 „

Die Fähigkeit der katalytischen Wasserabspaltung kommt somit ganz speziell der tierischen Haut zu und dürfte mit deren basischen Gruppen nichts zu tun haben, somit auch für die eigentliche Sämischgerbung nicht in Betracht kommen.

Nachdem Bamberger²⁶⁾ gezeigt hat, dass sowohl primäre, als auch sekundäre und tertiäre Aminogruppen mit aktivem Sauerstoff reagieren, könnte man die Frage, um welche Gruppe es sich beim Hautmolekül handelt,

²⁶⁾ Auch Suida hat konstatiert, dass die Seide weniger basisch ist als die Wolle.

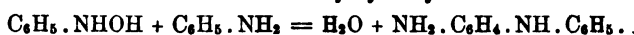
eigentlich ganz beiseite lassen. Trotzdem ist den späteren Ausführungen die Annahme zugrunde gelegt, dass das Hautmolekül eine primäre Aminogruppe enthält. Es ist zuzugeben, dass diese Annahme noch nicht strikte bewiesen ist, andererseits scheint sie mir durch Stiasny²¹⁾ auch nicht endgültig widerlegt zu sein. Stiasny hat in diazotiertem Hautpulver 17,8% Stickstoff gefunden „wie in unveränderter Blasse“. Nun kann aber der Stickstoffgehalt verschiedener Hautpulver um mehrere Zentelprozent differieren. Nimmt man ferner, um nur irgend eine Zahl zu nennen, das Molekulargewicht der tierischen Haut zu 3000 an — bekanntlich ist man bei der Synthese der Polypeptide schon über 1000 gekommen —, so würde durch ein ein- oder austretendes Stickstoffatom der Stickstoffgehalt nur um etwa $\frac{1}{2}\%$ geändert, um noch weniger, wenn das Molekulargewicht noch höher liegt. Meiner Meinung nach hätte sich daher Stiasny nicht mit einer einzigen Stickstoffbestimmung begnügen dürfen. Er hat ausserdem die Alkalinität des diazotierten Hautpulvers bestimmt und anstatt einer Abnahme eine Zunahme gefunden, entsprechend einem Mehrverbrauch von 0,92 und 0,66 ccm $\frac{1}{2}$ -n. HCl pro 1 g Hautpulver. Derartige Differenzen dürfen aber, wie schon weiter oben betont wurde, nicht einfach vernachlässigt werden, sie können ja durch eine Nebenreaktion veranlasst sein, welche das richtige Resultat verschleiert. Die experimentellen Resultate Paals, welcher im Glutinspepton primären Aminostickstoff nachwies, lassen sich auch nicht wegdisputieren, in chlorierter Gelatine finden Cross, Bevan und Briggs²²⁾ die Gruppe NHCl, und schliesslich hat Stiasny selbst bei seinen Versuchen mit Hautpulver und Formaldehyd Resultate erhalten, welche für das Vorkommen einer NH_2 -Gruppe in ersterem sprechen. Immerhin nehme ich dieses Vorkommen nur unter Vorbehalt und wegen der einfacheren Darstellung an.

Wie reagiert nun diese primäre Aminogruppe mit der Peroxysäure. Man wird im voraus sagen können, dass die Oxydation keine intensive sein kann. In erster Linie geht sie bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, ferner ist die Peroxysäure, wie ihr Verhalten gegen Jodkalium lehrt, nur ein schwaches Oxydationsmittel und schliesslich würde unter einer starken Oxydation die Struktur der Hautfaser notleiden. Dazu kommt, dass nach Bamberger die Aminokörper der Fettreihe, zu denen die Haut wohl vorwiegend zu rechnen ist, schwieriger oxydierbar sind als diejenigen der aromatischen Reihe, wenn auch die Oxydationsprodukte in beiden Fällen dieselben sind. Zu berücksichtigen ist ferner, dass die von Bamberger erhaltenen Resultate für den Sämischprozess deshalb nicht ausschlaggebend sein können, weil er ausschliesslich mit anorganischen Peroxyden, nämlich mit Wasserstoffsuperoxyd und mit Kaliumpersulfat arbeitete, während es sich im vorliegenden Falle um ein hochmolekulares organisches Peroxyd handelt. Von organischen Peroxyden ist aber bis jetzt nur das Chinon in seiner Einwirkung auf Aminokörper, hauptsächlich auf Anilin, eingehender studiert worden. Das Produkt der letzteren Reaktion ist bekanntlich Dianilinochinon, welchem noch heute ziemlich allgemein die Formel $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ oder $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ zugeschrieben wird. Diese Formel lässt keine Oxydation des Anilins erkennen, sie setzt vielmehr voraus, dass der aktive Sauerstoff des Chinons erhalten bleibt. Dies

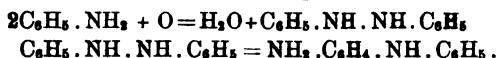
²¹⁾ Z. f. angew. Chem. 21, 2609 (1908).

ist aber wenig wahrscheinlich. Zwar liefert das Chinon bei der Einwirkung von Jodkalium Hydrochinon, es lässt sich aber leicht nachweisen, dass es dabei, wie die übrigen Peroxyde, seinen aktiven Sauerstoff abgibt. Die Entstehung des Hydrochinons wäre somit in der Art zu erklären, dass der Rest C_6H_4O 1 Molekül Wasser addiert. Demgemäss ist weiter anzunehmen, dass auch das Anilin bei der Einwirkung des Chinons zunächst oxydiert wird.

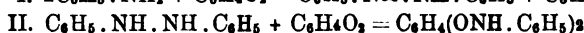
Nun haben Bamberger und Tschirner²⁸⁾ gefunden, dass das Anilin bei der Oxydation mit aktivem Sauerstoff als Primärprodukt Phenylhydroxylamin $C_6H_5.NHOH$ liefert, d. h. es wird pro 1 Molekül Anilin 1 Sauerstoffatom aufgenommen. Andererseits fanden sie aber unter den Oxydationsprodukten auch p-Aminodiphenylamin, $NH_2.C_6H_4.NH.C_6H_5$. Seine Bildung erklären sie durch Kondensation von Phenylhydroxylamin und Anilin.



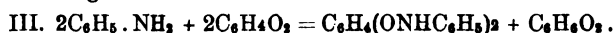
Vielleicht ist auch die Annahme zulässig, dass primär nur $\frac{1}{2}$ Atom Sauerstoff pro 1 Molekül Anilin aufgenommen wird, und Hydrazobenzol entsteht, welches sich alsdann zum p-Aminodiphenylamin umlagert²⁹⁾:



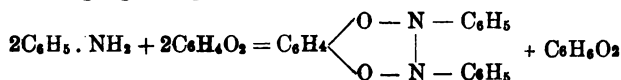
Da das Chinon zweifellos ein schwächeres Oxydationsmittel ist als das Kaliumpersulfat, so darf man weiter annehmen, dass jenes das Anilin überhaupt nur zu Hydrazobenzol oxydieren kann, und dass letzteres mit einem zweiten Molekül Chinon unter Aufspaltung der Gruppe $O--O$ zusammentritt. So kommt man für die Bildung des Dianilinochinons zu folgenden Gleichungen:



oder zusammengefasst



Erst nachträglich habe ich gefunden, dass das Resultat obiger Ueberlegung keineswegs neu ist, dass vielmehr schon vor 37 Jahren³⁰⁾ Wichelhaus für die Dianilinochinonformel $C_{12}H_{14}N_2O_2$ anstatt der Hofmannschen Formel $C_{12}H_{14}N_2O_2$ eingetreten ist. Auch Meunier und Seyewetz³¹⁾ scheinen ähnliche Ueberlegungen angestellt zu haben, ihre Formel



stimmt aber nicht ganz, es bleiben links zwei Wasserstoffatome übrig.

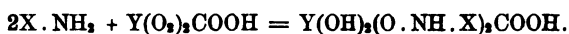
Nun wird später gezeigt werden, dass das Chinon wie mit dem Anilin auch mit der Hautfaser lebhaft reagiert, wobei die letztere tatsächlich in Leder umgewandelt wird. Trotzdem wird man nicht ohne weiteres annehmen dürfen, dass die Sämischgerbung ein Analogon des Dianilinochinonprozesses ist, weil die Tranperoxysäure sich in verschiedener Hinsicht vom Chinon unterscheidet. Einmal ist sie eine Säure, und ihre Carboxylgruppe ist, wie

²⁸⁾ Berl. Berichte 32, 1676 (1899).

²⁹⁾ Dass es sich gerne zum Benzidin, $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$, umlagert, ist bekannt.

³⁰⁾ Berl. Berichte 5, 851 (1872).

oben gezeigt wurde, für den Sämischprozess notwendig. In zweiter Linie enthält sie die Gruppe O—O zum mindesten zweimal (vgl. o. Tsujimoto), so dass ein und dasselbe Molekül gleichzeitig oxydierend und addierend wirken kann. Demgemäss würde 1 Molekül der Peroxysäure mit 2 Hautmolekülen in Reaktion treten und daher für die in der ersten Phase dieser Reaktion angenommene Salzbildung nur eine Carboxylgruppe zur Verfügung stehen. Da aber die Salzbildung nur eine vorübergehende und ein passenderes Beispiel in der Literatur nicht zu finden ist, so soll — unter Vorbehalt — das Sämischleder als ein Analogon des Dianilinochins betrachtet werden. Die zweite Phase der Reaktion, die Oxydation der Hautfaser, würde alsdann in der Weise vor sich gehen, dass ein aktives Sauerstoffatom der Peroxysäure zwei NH₂-Gruppen von zwei Hautmolekülen zu NH-Gruppen oxydiert und dass das entstandene H₂O in Form von OH + H die durch Abspaltung des aktiven Sauerstoffatoms frei gewordenen Valenzen absättigt. Als dritte Phase würde sodann eine Komplexbildung in der Weise erfolgen, dass die zweite O₂-Gruppe aufgespalten wird und sich an die beiden NH-Gruppen anlagert. Dadurch würde die seitherige Salzbildung aufgehoben und die Carboxylgruppe frei. Naturgemäss werden sich alle drei Phasen unmittelbar nacheinander abspielen, und man kommt, wenn X.NH₂ ein Hautmolekül und Y.COOH die ungesättigte Tranfettsäure bedeutet, für die Sämischgerbung zur folgender Gleichung:



Auf Grund dieser Gleichung bedarf meine frühere Angabe, dass die Peroxysäure die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs an die Hautfaser abgibt, und dass alsdann die oxydierte Hautfaser mit dem Rest der Peroxysäure, der Monoxyssäure, zu einem Salz, dem Sämischleder, zusammenhalte, in verschiedenen Punkten der Berichtigung. Einmal gibt die Peroxysäure nicht die Hälfte, sondern nur ein Viertel des aufgenommenen Sauerstoffs ab, ausserdem nimmt sie den abgegebenen Sauerstoff in Form von Wasser wieder auf, so dass aus der Peroxygruppe —O—O— nicht die Monoxygruppe —O—, sondern zwei Hydroxylgruppen (OH)₂ entstehen. Anstatt der Monoxyssäure erscheint somit eine Dihydroxysäure. Diese Dihydroxysäure verbindet sich allerdings mit der oxydierten Hautfaser, aber nicht vermöge der Carboxylgruppe zu einem Salz, sondern infolge Aufspaltung einer zweiten Peroxygruppe zu einer dem Dianilinochinon entsprechenden komplexeren Verbindung. Angesichts der Beständigkeit des Sämischleders gegen verdünnte Alkalien ist es unwahrscheinlich, dass in der Formel Y(OH)₂(O.NH.X)₂COOH die Carboxylgruppe erhalten bliebe, vielmehr dürfte sie sich mit einer Hydroxyl- zur Lactongruppe kondensieren. Hierfür sprechen verschiedene Gründe. Einmal ist die wasserabspaltende Kraft der Haut auch noch im Sämischleder erhalten: Behandelt man sämischgares Hautpulver mit einer alkoholischen Lösung der „umgelagerten Oxyssäuren“, so schlägt es beträchtliche Mengen von Lactonen unlöslich auf sich nieder. Ferner erscheint beim Aufschliessen des Sämischleders die Carboxylgruppe in den maskierten Oxyssäuren wieder, und vor allen Dingen lässt sich an der Dihydroxysäure selbst eine grosse Neigung zur Lactonbildung konstatieren. Die Darstellung dieser Dihydroxysäure gestaltete sich insofern sehr einfach, als sie in Petroläther löslich ist. Demgemäss

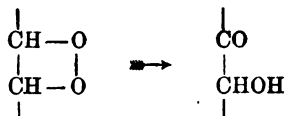
wurde eine alkoholische Lösung der — in Petroläther unlöslichen — Peroxysäure II mit einer alkoholischen Jodkaliumlösung mehrere Tage stehen gelassen, hierauf mit Wasser stark verdünnt und mit Petroläther ausgeschüttelt. Die Petrolätherlösung wurde mit Thiosulfatlösung gewaschen und hinterliess alsdann die Dihydroxysäure in Form eines hellgelben, in der Kälte teilweise erstarrenden und somit vermutlich nicht einheitlichen Oels, das mit Hydroxylamin nicht, wohl aber mit Essigsäureanhydrid reagierte. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad, rascher bei 105°, wurde es in Sodalösung teilweise unlöslich, beim Verseifen mit alkoholischem Kali wurde das ursprüngliche Oel regeneriert. 1 g Hautpulver, mit 0,399 g Dihydroxysäure imprägniert, nahm in 6 Tagen nur 0,016 g auf, färbte sich dadurch gelb und ergab die W. B. 29,2; ein Gerbversuch mit einem Hautstück lieferte den Beweis, dass die Dihydroxysäure für sich allein kein Gerbstoff ist.

Gemäss den vorstehenden Ausführungen war zu erwarten, dass sich der Sämischprozess nicht in seine einzelnen Phasen auflösen lassen, d. h. dass es nicht gelingen wird, die Hautfaser zuerst zu oxydieren und dann mit dem Reduktionsprodukt der Peroxysäure, der Dihydroxysäure, zu kuppeln. Der Versuch entsprach dieser Erwartung. Als Oxydationsmittel diente Wasserstoffsuperoxyd. Dass dieses an die Haut Sauerstoff abgibt, habe ich schon früher konstatiert. Es gelang in keinem Falle, Hautpulver durch Behandeln mit sauren oder neutralen Wasserstoffsuperoxydlösungen wasserbeständiger zu machen, vielmehr trat beim Kochen des oxydierten Hautpulvers mit Wasser stets völlige Lösung ein. Die Lösung gelatinierte aber nach entsprechender Konzentration beim Erkalten nicht mehr, ein Beweis, dass das Hautpulver immerhin chemisch verändert war.²¹⁾ Vermutlich geht unter dem Einfluss des stärkeren Oxydationsmittels die Veränderung der NH₂-Gruppe weiter als bis zur NH-Gruppe, nach Bamberg ergab Anilin mit Wasserstoffsuperoxyd alle Oxydationsstufen bis zum Nitrobenzol. Auch die aufeinander folgende Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Dihydroxysäure vermochte nicht, Hautpulver in Leder überzuführen. 2 g Hautpulver wurden mit 10% aktiven Sauerstoff in Form einer neutralen, stark verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösung 24 Stunden lang behandelt, hierauf abgepresst und mit etwa 1 g Dihydroxysäure in alkoholischer Lösung 6 Tage stehen gelassen. Das abgepresste und mit Alkohol extrahierte Hautpulver war schwach gelb gefärbt und ergab die W. B. 28,9, also fast genau denselben Wert wie beim analogen Versuch ohne Wasserstoffsuperoxyd.

Da nun bei der praktischen Sämischgerbung die Peroxysäure im Ueberschuss vorhanden ist, so kann nur ein Teil derselben am eigentlichen Gerbeprozess teilnehmen, der Rest wird sich nach kürzerer oder längerer Zeit umlagern. Wie diese Umlagerung vor sich geht, ist für den Sämischprozess nicht von allzuhoher Bedeutung, es soll daher nur kurz darauf eingegangen werden. Die schon früher konstatierte Neigung der umgelagerten Oxyssäuren zur Lactonbildung spricht für die Gegenwart von Hydroxylgruppen. Die Wasserstoffatome dieser Hydroxylgruppen scheinen durch Metall ersetzbar zu sein, denn

²¹⁾ Auch Stiasny hat Hautpulver mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt, mit dem Resultat, dass durch die Oxydation weder die Acidität, noch die Alkalinität geändert wird. Seine Versuche ergaben aber wiederum Differenzen, welche meines Erachtens nicht vernachlässigt werden dürfen.

wenn man die umgelagerten Oxyssäuren oder auch direkt die Peroxysäuren mit alkoholischer Lauge behandelt und den Alkalitätsüberschuss mit Säure zurücktitriert, so erhält man wesentlich höhere Verseifungszahlen als für die unveränderte Tranfettensäure. Endlich scheinen die umgelagerten Oxyssäuren auch mit Hydroxylamin zu reagieren, während diese Reaktion, wie schon früher erwähnt, bei der Dihydroxysäure ausbleibt. Diesem gesamten Verhalten wird die Annahme der nachstehenden Umlagerung gerecht.



Jedenfalls enthält bei der praktischen Sämischgerbung das Gerbmittel ausser Peroxysäuren auch eine grössere oder geringere Menge von umgelagerten Oxyssäuren und da das Vermögen der katalytischen Wasserabspaltung nicht nur der Haut, sondern auch noch dem Leder zukommt, so wird das fertige Sämischleder ausser dem eigentlichen Gerbstoff, der Dihydroxysäure, auch wesentliche Mengen von Lactonen enthalten, wodurch der stark schwankende Gehalt an „maskierten Oxyssäuren“ vollkommen erklärlich wird.

Schliesslich könnte noch die Frage aufgeworfen werden, ob nicht die Peroxysäuren bei der Einwirkung alkoholischer Lauge weitgehender verändert werden als beim blossen Erhitzen. In der Tat ergaben parallele Gerbversuche mit beiden Arten von Oxyssäuren (aus der Peroxysäure III) abweichende Resultate, im ersten Fall zeigte das behandelte Hautpulver die W. B. 43,5 bei 8,2%, im zweiten die W. B. 25,4 bei 11,6% maskierten Oxyssäuren. Aber Gerbversuche mit Hautstücken bewiesen wiederum, dass die Peroxysäuren auch schon durch blosses Erhitzen ihre Gerbfähigkeit verlieren.

Dass die Sämischgerbung ein chemischer Prozess ist, dürfte nach den seitherigen Ausführungen nicht mehr zweifelhaft sein. Eine definitive Formulierung dieses Prozesses ist naturgemäss nicht möglich, solange die chemische Konstitution des Hautmoleküls und der ungesättigten Tranfettensäure und ihrer Autoxydationsprodukte nicht genau bekannt ist. Von einer „leimfällenden“ Wirkung des Gerbmittels kann keine Rede sein, nur die „umgelagerten Oxyssäuren“ sind in Wasser nicht ganz unlöslich, aber auch derartige Lösungen fallen Leimlösungen nicht. Vielmehr dürfte die Veränderung, welche die Haut bei der Sämischgerbung erleidet, folgendermassen zu erklären sein. Die Haut enthält auch ohne Säurebehandlung²¹⁾ reaktionsfähige stickstoffhaltige Gruppen. Diese Gruppen bilden den Angriffspunkt, sowohl für das heisse Wasser bei der Leimbildung, als auch für die Fäulnisbakterien in Gegenwart von kaltem Wasser. Dieselben Gruppen bilden aber auch den Angriffspunkt für das Gerbmittel, durch welches sie gleichzeitig reduziert und fixiert und dadurch vor der Einwirkung des Wassers und der Bakterien geschützt werden. Als die „tannophoren Gruppen“ des Gerbmittels sind einfach die Sauerstoffmoleküle zu betrachten, welche die ungesättigte Tranfettensäure aus der Luft aufnimmt.

²¹⁾ Stiasny hat darauf hingewiesen, dass eine vorherige Behandlung der Haut mit Säure für die Gerbung nicht unbedingt erforderlich ist.

Zum Schluss soll noch darauf hingewiesen werden, dass der Sämischprozess in der Natur nicht ohne Analogien ist. Häufig kommen Eiweiss- oder eiweissartige Körper zusammen mit Fetten vor, so dass die letzteren in feiner Verteilung der Einwirkung des Luftsauerstoffes oder eines anderen Oxydationsmittels dargeboten werden. Als weitere Begleiter derartiger Gemenge finden sich häufig fettspaltende Lipasen, welche aus dem Neutralfett freie Fettsäuren entstehen lassen, sowie Oxydasen, welche auch bei Luftabschluss Oxydationsprozesse ermöglichen. Da nun die meisten natürlichen Fette, wenn auch oft nur in geringer Menge, ungesättigte Fettsäuren mit mehr als einer Doppelbindung enthalten, so werden unter den obigen Vorbedingungen wie bei der Sämischgerbung primär Peroxyde entstehen, welche teilweise mit den Eiweisskörpern in Reaktion treten, teilweise umgelagert werden und zur sekundären Bildung schwer löslicher Lactone Veranlassung geben. Es war zu Anfang der 90er Jahre des vorigen Jahrhunderts, als von verschiedenen Seiten darauf hingewiesen wurde, dass tierischen und pflanzlichen Produkten, welche gleichzeitig Eiweiss und Fett enthalten, letzteres durch Aether nicht vollständig entzogen werden kann. Es wurden verschiedene Methoden zur Beseitigung dieses Missstandes vorgeschlagen. Bogdanow empfahl, zuerst mit Aether und dann mit Alkohol zu extrahieren, Dormeyer Aufschliessen mit Pepsin-essigsäure, Weibull mit konzentrierter Schwefelsäure, Liebermann und Szekely mit alkoholischer Natronlauge. Die letztere Methode wurde neuerdings in etwas anderer Form wiederum von Kumagawa und Suto³³⁾ vorgeschlagen, ich habe sie schon vor Jahren³⁴⁾ dazu benutzt, um das „maskierte Fett“ aus der mit Aether erschöpften Substanz herauszuholen. Ueber die Natur des schwer ausziehbaren Fettes wurden verschiedene Ansichten geäussert. Naegeli und Löw, sowie Pflüger meinten, dass lediglich die feine Verteilung des Fettes seine völlige Extraktion verhindere. W. Völz³⁵⁾ fand aber diese Ansicht nicht bestätigt. Er erhielt allerdings nach der Methode von Lehmann (Extraktion mit Aether unter gleichzeitiger ständiger Zerkleinerung des Materials durch kleine Kugelmühlen) höhere Resultate als nach Soxhlet, aber nach der Methode Dormeyer noch höhere. Dagegen wurden die letzteren Resultate erreicht und teilweise sogar noch übertroffen, wenn nach Bogdanow zuerst mit Aether, dann mit Alkohol extrahiert wurde. Da Völz ausserdem auch die Angabe früherer Autoren bestätigt fand, dass das schwer extrahierbare Fett stickstoffhaltig sei, und da der Stickstoff nur teilweise aus Lecithin stammte, so schloss er sich der Ansicht von Nerking an, nach welcher obiges Fett mit einem Eiweisskörper chemisch verbunden ist und durch die Peptonisierung aus dieser Verbindung wieder abgeschieden wird. Die von anderer Seite geäusserte Meinung, dass die Eiweisskörper selbst bei der Aufschliessung ätherlösliche Spaltstücke liefern, konnte Liebermann³⁶⁾ widerlegen.

Man sieht, dass auch andere Fachgenossen durch das hohe Molekulargewicht und die kolloidale Beschaffenheit der Eiweisskörper nicht davon abgehalten wurden, eine chemische Verbindung derselben mit Fett anzunehmen. Bei der Fettbestimmung wird man in derartigen Fällen die höchsten Ausbeuten erhalten, wenn man nach meiner Methode zuerst mit Aether, dann mit Alkohol

³³⁾ Chem. Zentralbl., 1908, I, 1494.

³⁴⁾ Chem.-Ztg., 1895, 1000; Z. für angew. Chem. 8, 529 (1895).

³⁵⁾ Ar. Physiol. 97, 666; vgl. dort auch die übrige Literatur.

³⁶⁾ Ar. Physiol. 108, 481.

extrahiert, dann mit alkoholischer Lauge aufschliesst und in bekannter Weise die in Aether oder Alkohol löslichen „maskierten Oxyssäuren“ abscheidet. Auch hierbei kann sich noch ein Manko ergeben, weil die maskierten Oxyssäuren in Wasser und verdünnten Mineralsäuren nicht unlöslich sind. Man kann aber den grössten Teil der in die wässrige Lösung gegangenen Säuren durch Eindampfen der Lösung und neuerliche Abscheidung erhalten, wie ich dies schon früher beschrieben habe.³⁷⁾

B. Aldehydgerbung.

Die Aldehydgerbung hatte ich nicht in den Kreis meiner früheren Untersuchungen gezogen. Sie ist neueren Datums, wird aber heute vielfach angewandt, meist in Kombination mit anderen Gerbverfahren. Als Gerbmittel dient ausschliesslich der Formaldehyd, d. h. das käufliche Formalin.

Es ist bemerkenswert, dass Stiasny, der Hauptvertreter der physikalischen Gerbethorie, dem aldehydgaren Leder eine Ausnahmestellung einräumt, weil es weniger alkalisch ist als die Haut, weil Formaldehyd durch Tierkohle nicht adsorbiert wird, und weil Gelatine bei der Behandlung mit Formaldehyd ihren Schmelzpunkt erhöht. Obiges Zugeständnis ist um so wertvoller, weil dadurch indirekt auch die Fähigkeit der tierischen Haut, chemische Verbindungen einzugehen, zugegeben wird.

Ebenso bemerkenswert ist, dass Meunier und Seyewetz³⁸⁾, welche die vegetabilische Gerbung als einen chemischen Prozess ansehen, die Aldehydgerbung lediglich für einen Adsorptionsprozess halten, weil sie fanden, dass das aldehydgare Leder zwar zunächst geschmeidig ist, im Laufe der Zeit aber infolge allmählichen Rückganges der Gerbung wieder hart und brüchig wird.

Nach Kopecky³⁹⁾ ist die Aldehydgerbung ein spezieller Fall der Sämischgerbung, der Formaldehyd wirkt lediglich emulgierend auf das natürliche Fett der Haut. Aus dieser Fettemulsion schlägt sich alsdann ein dünner Ueberzug auf die Hautfaser nieder, welche dadurch wasserbeständig wird. Diese ebenso merkwürdige, als unbewiesene Ansicht wurde von zwei Seiten widerlegt. Stiasny³⁾ zeigte, dass auch vollkommen entfettete Haut aldehydgargemacht werden kann und Griffiths³⁹⁾ wies darauf hin, dass das Sämischleder gegen schwache Alkalien beständig ist, also seine Gerbung nicht lediglich einer dünnen Fettschicht verdanken kann. Griffiths ist der umgekehrten Ansicht, dass die Sämischgerbung ein spezieller Fall der Aldehydgerbung sei, indem bei der Oxydation des Trans Acrolein entstehe und als Gerbstoff fungiere. Auch diese Ansicht ist nicht bewiesen, sie ist aber, wenn auch in veränderter Form, nicht ohne weiteres abzulehnen. Harries hat gezeigt, dass die Ozonide ungesättigter Fettsäuren, z. B. der Oelsäure, entstanden durch Anlagerung von Ozonmolekülen an die doppelgebundenen Kohlenstoffatome bei der Einwirkung von Wasser oder Alkali gespalten werden in Aldehyde und Aldehydsäuren. Eine ähnliche Spaltung der Peroxysäure, welche durch Anlagerung von Sauerstoffmolekülen an die doppelgebundenen Kohlenstoffatome der ungesättigten Tranfettsäure entsteht, liegt nicht ausserhalb des Bereiches der Möglichkeit:



³⁷⁾ Z. f. angew. Chem. 15, 1262 (1902).

³⁸⁾ Collegium 1907, 278.

³⁹⁾ Collegium 1908, 47.

(Fortsetzung folgt.)

No. 396.

Collegium.

19. II. 1910.

Ueber die Vorgänge bei der Lederbildung.

What takes place in the formation of Leather. — Ce qui se passe pendant la formation du cuir.

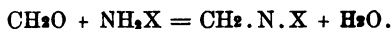
Von Dr. W. FAHRION.

(Fortsetzung.)

Diese Annahme wird aber dadurch widerlegt, dass, wie ich durch Versuche feststellte, weder die Peroxysäuren, noch ihre Umlagerungsprodukte mit Natriumbisulfit reagieren.

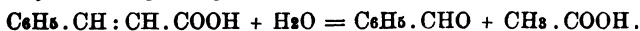
Noch eine zweite Möglichkeit kommt, allerdings kaum ernstlich, in Betracht. Bamberger hat unter den Einwirkungsprodukten aktiven Sauerstoffs auf Mono- und Dimethylanilin auch Formaldehyd gefunden, allerdings nur in geringer Menge als Nebenprodukt und bei intensiver Oxydation. Dass das Hautmolekül die Gruppe NHCH_3 oder $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ enthalten und dass der etwaige Formaldehyd mit demselben Stickstoffatom, von welchem er abgespalten wurde, wieder in Reaktion tritt, ist wenig wahrscheinlich.

Während Lumière und Seyewetz⁴⁰⁾ angeben, dass einer mit Formaldehyd behandelten Gelatine der erstere durch öfters wiederholtes Waschen mit Wasser wieder vollständig entzogen werden könne, konstatierte M. Nierenstein⁴¹⁾, dass das aldehydgare Leder an Wasser nur einen Teil des Formaldehyds wieder abgibt, den Rest dagegen erst, nachdem es mit Schwefelsäure behandelt wurde. Er schliesst daraus, dass dieser Rest mit der Hautfaser chemisch verbunden, und dass das aldehydgare Leder als eine Art Schiffischer Base aufzufassen ist, entstanden nach der Gleichung



Man wird diesen Prozess eine Kondensation nennen aber schliesslich ist jede Kondensation eine Kombination von Oxydation und Reduktion, und die obige Formel steht daher mit derjenigen, welche im vorigen Kapitel für die Sämischerbung entwickelt wurde, insofern im Einklang, als beidemal die Haut oxydiert, der Gerbstoff reduziert wird. Ein Unterschied liegt darin, dass der in Reaktion tretende Sauerstoff beim Formaldehyd nicht „aktiv“ ist.

Später⁴²⁾ hat auch Nierenstein die Sämischerbung in Beziehung zur Aldehydgerbung gebracht. Er liess Hautstücke, die mit Zimtsäure getränkt waren, an der Luft liegen und konstatierte hierbei eine Bildung von Benzaldehyd. Merkwürdigerweise nimmt er an, dass letzterer als Produkt einer hydrolytischen Spaltung entstanden sei:

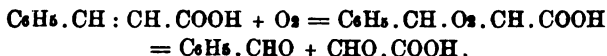


⁴⁰⁾ Vergl. Z. für angew. Chem. 20, 1370 (1907).

⁴¹⁾ Collegium 1905, 159.

⁴²⁾ Chem.-Ztg. 1907. 584.

Die Essigsäure scheint er nicht nachgewiesen zu haben, meines Erachtens wäre eher Glyoxylsäure zu erwarten, indem die Zimtsäure zunächst gemäss der Englerschen Regel durch den Luftsauerstoff zu einer Peroxysäure oxydiert, und letztere alsdann an Stelle der früheren Doppelbindung gespalten wird:



Versuche hierüber wurden durch den Nachweis überflüssig, dass die Zimtsäure nicht gerbend wirkt. 1 g Hautpulver wurde durch Vermittlung von Alkohol mit 0,5 g Zimtsäure getränkt, 6 Tage an der Luft liegen gelassen und hierauf mit warmem Alkohol ausgezogen. Das lufttrockene Hautpulver gab nur die W. B. 2,4. In kaltem Wasser ist die Zimtsäure so schwer löslich (etwa 4 mg in 10 ccm), dass schon aus diesem Grunde von einer Gerbewirkung wässriger Lösungen nicht die Rede sein kann. Angesichts der fehlenden Gerbewirkung der Zimtsäure ist auch Nierensteins Analogieschluss, die Sämischerbung sei ebenfalls eine Hydrolyse, ohne weiteres hinfällig.

Ich habe gegen diesen Schluss schon früher⁴³⁾ protestiert und dabei die Vermutung ausgesprochen, dass eher die Aldehydgerbung ein Analogon der Sämischerbung sei, indem auch bei ihr Peroxyde das eigentlich gerbende Prinzip darstellten. Ich konnte mich dabei auf eine Angabe von Engler und Weissberg⁴⁴⁾ berufen, welche die desinfizierende Wirkung des Formaldehyds auf die Zwischenbildung von Peroxyden zurückführen, weil seine Dämpfe aus der Luft Sauerstoff aufnehmen und alsdann Peroxydreaktion zeigen. Seither angestellte Versuche haben indessen keine Anhaltspunkte für die oben ausgesprochene Vermutung ergeben.

Je 1,5 g Hautpulver wurden mit 25 ccm einer ungefähr 5%igen wässrigen Formaldehydlösung übergossen und 24 Stunden stehen gelassen. Da das Hautpulver von der Lösung vollkommen bedeckt war, so ist eine Mitwirkung des Luftsauerstoffs wenig wahrscheinlich. Das gegerbte Hautpulver wurde durch Leinwand filtriert, abgepresst und bei einem Versuch direkt, beim zweiten nach zehntägigem Liegen an der Luft mit Alkohol ausgezogen. Das lufttrocken gewordene Hautpulver ergab die W. B. 68,8 und 76,0. Aber auch die Steigerung der W. B. braucht keine Folge der Einwirkung des Luftsauerstoffs zu sein, auch in anderen Fällen nimmt die W. B. beim blossen Lagern zu.

Bei zwei weiteren Versuchen wurde je 1 g Hautpulver mit 1 ccm 35%iger Formaldehydlösung behandelt, welche das eine Mal mit 70 ccm Wasser, das andere Mal mit 20 ccm Alkohol verdünnt worden war. Die W. B. des abgepressten und lufttrocken gewordenen Hautpulvers betrug im ersten Falle 85,2, im zweiten 65,6. Der Formaldehyd wirkt somit auch in alkoholischer Lösung gerbend, wenn auch anscheinend langsamer als in wässriger.

Schliesslich wurden auch einige Versuche mit Hautstücken angestellt. Wenn man zu starke Lösungen verwendet, bricht regelmässig der Narben. Auch das aus verd. Lösungen erhaltene Aldehydleder war in seiner Qualität

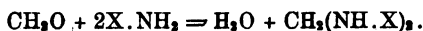
⁴³⁾ Chem.-Ztg. 1907, 748.

⁴⁴⁾ Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, S. 91.

nicht gerade hervorragend, indessen konnte ich ein Nachlassen der Geschmeidigkeit oder eine Entgerbung bei einjährigem Lagern nicht beobachten.

Beim Benzaldehyd ist die Neigung zur Peroxydbildung viel ausgesprochener als beim Formaldehyd. E. Erlenmeyer jun.⁴⁵⁾ setzte ein Gemenge von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid, durch Sand fein verteilt, der Luft aus und konstatierte die Bildung von Ozon und Benzoylsuperoxyd. Die verteilende Wirkung des Hautpulvers ist sicher grösser als diejenige des Sandes, und angesichts seiner Fähigkeit der katalytischen Wasserabspaltung sollte man meinen, dass es auch das Essigsäureanhydrid ersetzen könnte. Trotzdem ist die gerbende Wirkung des Benzaldehyds eine ganz geringe. 1 g Hautpulver, durch Vermittlung von Alkohol mit 0,5 g Benzaldehyd getränkt, 3 Tage an der Luft liegen gelassen und dann mit Alkohol ausgezogen, ergab nur die W. B. 18,6, 1 g Hautpulver, 3 Tage lang mit einer gesättigten, wässrigen Benzaldehydlösung behandelt, die W. B. 29,4. Auch das Benzoylsuperoxyd selbst ist kein Gerbmittel, 1 g Hautpulver, mit einer alkoholischen Lösung von 0,5 g Peroxyd 24 Stunden lang behandelt, ergab zwar W. B. 35,0, aber analog behandelte Hautstücke lieferten kein Leder. Es scheinen somit nur diejenigen organischen Peroxyde richtige Gerbstoffe zu sein, bei welchen beide Sauerstoffatome der O₂-Gruppe an Kohlenstoff gebunden sind.

Angesichts der vorstehend beschriebenen Versuche wird man die Annahme, dass auch die Aldehydgerbung unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs zustande kommt, ablehnen und bis auf weiteres die Nierensteinsche Auffassung für richtig halten. Höchstens käme noch die Vermutung in Betracht, dass auch bei der Aldehydgerbung die Aminogruppe des Hautmoleküls nur bis zur Iminogruppe oxydiert wird, wodurch sich die folgende Formulierung ergeben würde



Jedenfalls wird man die Aldehydgerbung als ein Analogon der Sämischgerbung insofern betrachten dürfen, als auch bei ihr die reaktive basische Gruppe zunächst oxydiert, alsdann fixiert und dadurch der Einwirkung des Wassers und der Fäulnisbakterien entzogen wird. Ein Unterschied beider Gerbearten liegt darin, dass das Gerbmittel bei der Sämischgerbung „aktiven“, bei der Aldehydgerbung nur „reaktionsfähigen“ Sauerstoff enthält.

C. Vegetabilische Gerbung.

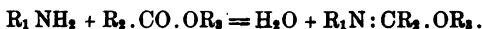
In meiner ersten Mitteilung habe ich die Ansicht vertreten, die Lohgerbung entspreche der Sämischgerbung insofern, als die vegetabilischen Gerbsäuren partiell hydrierte Benzolkerne bzw. Aethylenbindungen enthalten, es sei daher auch das lohware Leder aufzufassen als ein Salz, in welchem die teilweise oxydierte Hautfaser die Rolle der Base, die teilweise oxydierte Gerbsäure die Rolle der Säure spielt.

Gegen diese Ansicht wendet Stiasny²⁾ ein, dass die Gerbsäuren, wenn sie Aethylenbindungen enthielten, sich bei der Kalischmelze anders verhalten müssten, als dies tatsächlich der Fall ist, und dass ferner die Jodzahlen der Gerbsäuren bei der Acetylierung der letzteren verschwinden. Beide Einwände muss ich gelten lassen, doch führten mich andere Gründe dazu, die oben aus-

⁴⁵⁾ Berl. Berichte 28, 1959, (1895).

gesprochene Ansicht zu modifizieren. Eine Bestätigung dieser Ansicht erblickte ich vor einigen Jahren⁴¹⁾ in einer Mittheilung von Lumière und Seyewetz⁴²⁾, welche bei Versuchen mit Gelatine und Phenolen gefunden hatten, dass letztere nur bei Luftzutritt die Gelatine unlöslich machen, und daraus schlossen, dass auch bei der eigentlichen Gerbung der Luftsauerstoff eine wichtige Rolle spiele. Bei diesem Schlusse wurde aber, wie Stiasny betont, übersehen, dass die Phenole zur Oxydation ausser dem Luftsauerstoff auch Alkali (Soda) nötig haben. Nach seiner Meinung ist bei dieser Oxydation das Wesentliche die Bildung hochmolekularer, kolloidaler Stoffe, welche von der Gelatine adsorbiert werden und sie dadurch unlöslich machen. Dieser Meinung widersprechen Meunier und Seyewetz⁴³⁾ hauptsächlich im Hinblick auf ihre Versuche mit dem krystallisierbaren Benzochinon. Die mit Chinon behandelte Gelatine wird in einem Grade wasserunlöslich, wie es durch kein anderes Verfahren zu erreichen ist. Sogar gegen verdünnte Säuren und Alkalien ist sie beständig. Ähnliches gilt für die Haut: chinongares Leder ist sogar wasserbeständiger als chromgares. Behandelt man ferner Hautstücke mit einer wässerigen Hydrochinonlösung bei Luftabschluss, so werden sie nicht verändert, behandelt man sie dagegen mit einer schwach alkalischen Hydrochinonlösung bei Luftzutritt, so werden sie nacheinander rosa, violett, braun gefärbt und vor allen Dingen richtig gegerbt. Das gerbende Prinzip ist somit auch in diesem Falle das Chinon, und da sich in einer wässerigen Chinonlösung, welche zum Gerben gedient hat, Hydrochinon nachweisen lässt, so nehmen Meunier und Seyewetz an, dass das Chinon ähnlich wie bei der Bildung des Dianilinochinons auf eine Aminogruppe der Hautfaser einwirkt. Per Analogie schliessen sie, dass auch die vegetabilischen Gerbstoffe oxydable Phenole, und dass auch bei der Lohgerbung das wirksame Prinzip Chinone sind, deren Bildung vielleicht durch Oxydasen begünstigt wird. Wenn ein Gerbstoff wie z. B. das Tannin, keinerlei Chinone enthält, so geht er mit der Hautfaser nur eine molekulare Verbindung ein⁴⁴⁾, welche durch längere Einwirkung des Wassers wieder zerlegt wird. Die Chinone dagegen liefern mit der Hautfaser chemische, gegen Wasser widerstandsfähige Verbindungen.

M. Nierenstein⁴⁵⁾ nimmt in den pflanzlichen Gerbstoffen die charakteristische „tannophore Gruppe“ CO oder COO an und vermutet, dass die vegetabilische Gerbung insofern ein Analogon der Aldehydgerbung sei, als das loh-gare Leder ebenfalls eine Art Schiffcher Base darstellt, entstanden nach der Gleichung



Stiasny hält diese Reaktion, für welche es an Analogien fehlt, für sehr unwahrscheinlich. Ich glaube meinerseits, dass Säureanhydride wohl mit der Haut chemisch reagieren können, aber nicht mit einer basischen, sondern mit der sauren Gruppe. Ich schliesse dies aus folgenden Versuchen.

1 g Hautpulver wurde, unter Vermittlung von 5 ccm Alkohol, mit 0,5 g Essigsäureanhydrid getränkt, 6 Tage an der Luft liegen gelassen und hierauf

⁴¹⁾ Collegium 1906, 236.

⁴²⁾ Collegium 1906, 205.

⁴³⁾ Vgl. die Farbetheorie von Sisley, Bll. Soc. chim. 23, 865 (1900).

⁴⁴⁾ Collegium 1905, 159.

mit heissem Alkohol ausgezogen. Die W. B. des lufttrocken gewordenen Hautpulvers betrug 46,4. Etwa 2,5 g Hautpulver wurden mit Alkohol entwässert und hierauf 3 Tage lang in überschüssiges Essigsäureanhydrid gelegt. Nach dem Abpressen wurde es wiederholt mit Alkohol ausgezogen, trotzdem noch es noch stark nach Essigsäure. Es wurde noch mehrere Wochen an der Luft liegen gelassen und hierauf nochmals erschöpfend mit Alkohol extrahiert. Der Geruch nach Essigsäure war nunmehr vollständig verschwunden, die lufttrockene Substanz ergab die W. B. 50,8. Der Rest, im Gewicht von 1,376 g wurde durch alkoholische Kalilauge in Lösung gebracht, der Alkohol verjagt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat (ca. 300 ccm) war deutlich sauer und erforderte zur Neutralisation 11,2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge. Nach dem Eindampfen und Trocknen hinterblieben 0,101 g Natriumalz, woraus sich für die flüchtige Säure das Molekulargewicht 88 (anstatt 60) berechnet. Wahrscheinlich waren auch neutrale Körper mit übergegangen, jedenfalls liess sich in dem Salz Essigsäure einwandfrei nachweisen. Da nun das Essigsäureanhydrid in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist, und da meines Wissens kolloidale Derivate desselben nicht bekannt sind, so muss man aus obigen Versuchen auf eine chemische Reaktion zwischen dem Hautmolekül und dem Essigsäureanhydrid schliessen und zwar dürfte bei dieser Reaktion nicht eine basische, sondern die saure Gruppe des ersteren beteiligt sein. Dass die Haut ein amphoterer Körper ist, wird ja allseitig zugegeben, im Glutininpepton hat Paa1⁵⁰) eine Carboxylgruppe nachgewiesen. Nimmt man eine solche auch im Hautmolekül an und berücksichtigt noch das der Hautfaser innewohnende Wasserabspaltungsvermögen, so kommt man zwanglos zu der Annahme, dass die obige Reaktion zur Bildung eines gemischten Anhydrids führt:



Eine analoge Reaktion nimmt Suida⁵¹) für die Wolle an, welche bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid ihre saure Reaktion (gegenüber basischen Farbstoffen) fasst vollständig einbüsst.

Aber die obige Reaktion bedeutet keine Gerbung: ein durch Alkohol entwässertes und mehrere Wochen in Essigsäureanhydrid gelegtes Hautstück wurde beim Trocknen hart, bleichig und durchscheinend. Es ist dies wiederum ein Beweis dafür, dass man den Satz: Leder ist tierische Haut, welche gegen kochendes Wasser beständig ist, nicht umkehren darf, und dass man Gerbeversuche mit Hauptpulver von Zeit zu Zeit durch solche mit Hautstücken kontrollieren muss.

Stiasny⁵²) unterscheidet, unter teilweiser Anlehnung an Körner, bei der vegetabilischen Gerbung zwei Stadien. Im ersten Stadium werden die kolloidal gelösten Gerbstoffe von der Haut adsorbiert, im zweiten erleiden sie eine irreversible Zustandsänderung. Stiasny hat Versuche darüber angestellt, ob die Fällung der Gerbstoffe durch Schutzkolloide (Hautpeptone, Nichtgerbstoffe) beeinflusst wird. Das Resultat war ein negatives und hätte eigentlich zu dem Schlusse führen müssen, dass demnach die Gerbstoffe nicht kolloidal gelöst sind, und dass die Gerbung kein physikalischer, sondern ein chemischer

⁵⁰) Berl. Berichte 25, 1208 (1892); 27, 1835 (1894).

⁵¹) Wiener Monatshefte 28, 418.

Prozess ist. Diesen Schluss hat allerdings Stiasny nicht gezogen, vielmehr definiert er die vegetabilischen Gerbstoffe als „Kolloide mit osmotischem Vermögen“. Es ist derselbe Widerspruch, auf den ich schon bei Knapp hingewiesen habe: Einerseits sollen die Gerbstoffe Kolloide sein, weil sie sonst nicht auf die Haut niedergeschlagen werden, andererseits dürfen sie aber keine Kolloide sein, weil sie sonst nicht ins Innere der Haut eindringen können. Es ist nur konsequent, wenn Stiasny das erste Stadium der Gerbung für ungleich wichtiger hält als das zweite und daher die physikalischen Eigenschaften der Gerbstoffe, wie Diffusionsvermögen, relative Löslichkeit und Fällbarkeit, Adsorption durch inaktive Körper für viel bedeutungsvoller als die chemische Konstitution. Das zweite Stadium behandelt er nur ganz nebensächlich, chemische Prozesse gibt er hier zwar zu, sie beschränken sich aber seiner Meinung nach auf die adsorbierten Gerbstoffe, welche oxydiert, anhydriert oder polymerisiert werden, wobei die Haut nur katalytisch mitwirkt. Daneben gehen aber auch physikalische Zustandsänderungen, nämlich die Umwandlung der Hydrosole in die Hydrogele.

Gegen die zwei Stadien ist auch vom Standpunkt der chemischen Gerbetheorie nichts einzuwenden, was aber ihren relativen Wert betrifft, so bin ich genau der entgegengesetzten Ansicht wie Stiasny, indem ich das zweite für ungleich wichtiger halte. Das erste Stadium ist nur die Vorbereitung für das zweite, es hat den Zweck, eine allgemeine und unmittelbare Berührung zwischen Haut und Gerbstoff herbeizuführen. Dass es auf physikalischen Prozessen beruht, kann man ebenfalls ruhig zugeben, denn solange die innige Berührung zwischen Haut und Gerbstoff fehlt, kann deren chemische Affinität nicht zur Wirkung kommen¹⁾. Es wird daher die Aufnahme des Gerbstoffes von seiten der Haut nicht nach stöchiometrischen, sondern nach anderen Gesetzen erfolgen. Aber dieses erste, physikalische Stadium bietet nichts, was für den eigentlichen Gerbeprozess charakteristisch wäre. Die Haut kann mit einer grossen Anzahl von Stoffen in Reaktion treten, aber nur eine begrenzte Anzahl dieser Reaktionen liefert Leder. Die Begrenzung ist gegeben einerseits durch die Knappsche Definition, andererseits durch die Wasserbeständigkeit. Alle Reaktionen, deren Produkt diesen beiden Bedingungen nicht entspricht, scheiden für die Theorie der Lederbildung aus. Wenn z. B. Stiasny zur Stütze seiner Anschauung anführt, dass die Haut von der kolloidalen β -Kieselsäure 8mal soviel aufnimmt als von der kristallinen α -Kieselsäure, so beweist dies gar nichts, weil keine der beiden Reaktionen Leder liefert. Letzteres aber, das Endprodukt des Gerbeprozesses, muss meiner Ansicht nach das Hauptobjekt der Forschung sein, das erste Stadium der Gerbung ist zwar für die Technik von sehr hoher, für die Gerbetheorie dagegen nur von untergeordneter Bedeutung. Für diese kommt vielmehr hauptsächlich das zweite, das chemische Stadium in Betracht, und dass bei diesem zweiten Stadium die Haut nicht nur katalytisch, sondern chemisch mitwirkt, soll nachstehend gezeigt werden.

Schon in meiner ersten Abhandlung hatte ich auf den nahen Zusammenhang zwischen Peroxyden und Chinonen hingewiesen und nachdem ich weiter gefunden hatte, dass die Tranperoxysäuren nicht nur, wie früher angenommen, im Status nascendi gerben, lagen Versuche mit Chinon noch näher. In der Tat habe ich denn auch derartige Versuche lange vor Erscheinen der

Arbeit von Meunier und Seyewetz begonnen. Zunächst wurde, wie bei der Sämischgerbung, mit alkoholischen Lösungen gearbeitet. 1 g Hauptpulver wurde mit einer alkoholischen Lösung von 0,5 g Chinon getränkt und nach dem Verdunsten des Alkohols 24 Stunden an der Luft liegen gelassen. Dass das Chinon die Haut braun färbt, ist aus den Lehrbüchern bekannt. Angesichts des grossen Chinonüberschusses trat diese Braunfärbung im vorliegenden Falle sofort ein und blieb auch nach dem Extrahieren mit Alkohol bestehen. Das gerbte Hauptpulver ergab die hohe W. B. 92,2.

Bei einem weiteren Versuch wurde 1 g Chinon in Alkohol gelöst und diese Lösung unter zeitweiligem Schütteln mit 2 g Hauptpulver 24 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde filtriert und mit Alkohol ausgewaschen. Das Hauptpulver war wiederum tief braun gefärbt und ergab lufttrocken die W. B. 93,0. Das tiefrot gefärbte alkoholische Filtrat hinterliess beim Verdunsten neben dunkelroter amorpher Substanz auch grüne, metallglänzende Krystallblättchen, welche sich durch ihr Verhalten: unscharfes Schmelzen bei 135–155°, Löslichkeit in Wasser und verdünnter Salzsäure mit roter, in Ammoniak mit grüner Farbe, unzweifelhaft als Chinhydron, $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_5O_2$, erwiesen. Zu seiner Entstehung ist aber Wasserstoff notwendig, und dieser Wasserstoff kann nur aus der Haut stammen, mit anderen Worten: Auch bei der Chinongerbung findet eine Oxydation der Hautfaser statt.

Gegen diesen Schluss lässt sich allerdings eine Beobachtung von G. Ciamician⁵²⁾ einwenden, laut welcher eine alkoholische Chinonlösung unter dem Einfluss des Lichtes derart verändert wird, dass das Chinon zu Hydrochinon reduziert, der Alkohol zu Aldehyd oxydiert wird. Man könnte somit behaupten, dass das Hauptpulver lediglich den obigen Prozess katalytisch beschleunige, dass die Chinongerbung in Wirklichkeit eine Aldehydgerbung sei, und dass die Färbung des Hauptpulvers von kolloidalen, hochmolekularen Nebenprodukten des obigen Prozesses herrühre, welche von ihm adsorbiert wurden. Dieser Einwand erledigt sich aber dadurch, dass das Chinon auch im Dunkeln und auch in wässriger Lösung gerbt.

1 g Hauptpulver wurde mit 0,1 g Chinon in wässriger Lösung behandelt und nach 24 Stunden wiederholt mit kaltem Wasser ausgezogen. Auch in diesem Falle hatte es sich tief braunrot gefärbt und ergab die W. B. 92,3. Sogar die Dämpfe des Chinons wirken gerbend; lässt man festes Chinon und trockenes Hauptpulver in einer Entfernung von einigen Zentimetern nebeneinander liegen, so färbt sich letzteres deutlich rosa.

Es wurde auch ein Gerbeversuch mit einem grösseren Hautstück ausgeführt, indem letzteres 14 Tage lang in eine etwa 1%-ige wässrige Chinonlösung gelegt und wiederholt noch etwas Chinon „zugebessert“ wurde. Die Farbe des chinongaren Hautstücks war derjenigen lohgaren Leders ähnlich, Weichheit und Geschmeidigkeit liessen allerdings nach dem Trocknen einiges zu wünschen übrig, ausserdem war das Leder, was der Gerber „leer“ nennt. Aber es war zweifellos Leder.

Was den chemischen Vorgang bei der Chinongerbung betrifft, so zeigten vergleichende Versuche mit Faserstoffen, dass wiederum, wie bei der Sämischgerbung, der aktive Sauerstoff mit einer stickstoffhaltigen Gruppe in Reaktion

⁵²⁾ Gas. chim. ital. 1896, 111.

tritt. Je 1 g Faserstoff wurde mit 10 cem einer ungefähr 1%-igen Chinonlösung 6 Stunden stehen gelassen und hierauf in bekannter Weise der aktive Sauerstoff titriert. Die Versuche wurden, allerdings nicht gleichzeitig, sowohl in alkoholischer als in wässriger Lösung ausgeführt.

(Fortsetzung folgt.)

A new Chromogenic Organism.¹⁾

Ueber ein neues chromogenes Gebilde. — Sur une nouvelle formation chromogène.

By S. R. TROTMAN, M. A., F. I. C.

I recently had occasion to examine some skivers which had developed a discolouration during drying. This varied from pinkish-brown to a distinct pink. An analysis of the skivers showed a slight excess of lime and a preponderance of soluble extractive matter in the damaged goods. As excess of lime is liable to produce harshness and brownish discolouration, there was some reason for supposing that this might be the cause, but this would not account for the increased extractive matter. This suggested a decomposition possibly resulting from bacterial growth. Cultures made from the pink skin showed the presence of two chromogenic organisms; one of these proved to be a variety of pink torula which produces a reddish brown growth on gelatin media, but not identical with the ordinary pink torula. The second was a mould which forms a bright scarlet mycelium, and when sown on sound skins produces a colour which is identical with that observed on the damaged ones. On gelatin the colonies start as colourless or faintly pink spots, which gradually become darker till they have a bright red colour. After growing for about a week a number of colourless aerial hyphae are thrown up, the colour being confined to the mycelium, which forms a skin-like growth on the surface of the gelatin and gradually causes its liquefaction. I believe that no instance of such an organism has been hitherto recorded.

Wir werden um Aufnahme der nachstehenden Notiz gebeten:

„Die gefertigte Leitung ersucht die Herren Lederindustriellen und Interessenten der Lederindustrie alle Konsultationen, Briefe und Proben conform nur an die Adresse ‚Lehr- und Versuchs-Anstalt für Lederindustrie, Linke Bahngasse 9, Wien III/1 (Oesterreich),‘ nicht unter Benennung staatlich angestellter Personen, zu senden, da nur Verzögerungen und Missverständnisse entstehen können.“

Die Leitung der K. K. Lehr- und
Versuchsanstalt für Lederindustrie, Wien.

Prof. B. Kohnstein.

¹⁾ Reprint, kindly sent by the author, from the Journal of the Society of Chemical Industry, Dec 15 1909. No. 23, Vol. XXVIII.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 397.

Collegium.

26. II. 1910.

Ueber Milchsäure und deren Anhydrid.

On lactic acid and its anhydrid.

De l'acide lactique et de son anhydride.

Von Dr. A. BESSON.

Bei der Redaktion eingelaufen am 2. II. 1910.

Im Allgemeinen wird die Milchsäure nach ihrem Gehalt an Gesamtsäure verkauft, nur im Verkehr mit England findet eine Ausnahme statt, indem die englischen Gerber bei ihren Abschlüssen fast durchweg die Bedingung stellen, dass die Milchsäure nach Gewichtsprozenten freier Säure geliefert werde und zwar werden 50 Gew. % freie Säure verlangt. Sie behaupten, dass das Anhydrid nicht imstande sei, wie die freie Säure zu wirken.

Ich habe mich eingehend mit dieser Frage beschäftigt und gefunden, dass eine derartige Behauptung unhaltbar ist. Sie stützt sich wohl darauf, dass die englischen Gerber ihren Berechnungen Untersuchungsergebnisse ihrer Laboratorien zu Grunde legten und in der Praxis fanden, dass die theoretisch ausreichende Säuremenge (aus dem gefundenen Gesamtsäuregehalt berechnet) zur Entkalkung eben nicht genügte.

Des öfteren hatte ich Gelegenheit, meine Untersuchungsergebnisse mit denen anderer Analytiker zu vergleichen und zwar legte ich meinen Untersuchungen die von Herrn Professor Philip¹⁾ empfohlene Analysenmethode zu Grunde. Es ist mir aufgefallen, dass ich stets den niedrigsten Anhydridgehalt fand. Bei einer Säure, welche nach meiner Untersuchung 3% Anhydrid enthielt, fand ein anderer Analytiker 7 1/2% Anhydrid. Die Analysenresultate waren:

	Fremde Analyse:	Meine Analyse:
Freie Säure	49,6 Gew. %	49,9 Gew. %
Gesamtsäure	57,1 „	52,8 „

Wenn nun ein englischer Gerber die erste viel zu hohe Gesamtsäurezahl bei seinen Berechnungen berücksichtigt, so ist es wirklich nicht zu verwundern, dass er den gewünschten Erfolg nicht erzielt und zu dem Schlusse kommt, dass das Milchsäureanhydrid beim Entkalken nicht einwirke.

Eine Erklärung, wie diese grosse Differenz im Anhydridgehalt erhalten werden konnte, geben die Resultate nachstehender Versuche:

25 cc einer technischen Milchsäure wurden zu 250 cc verdünnt und je 10 cc dieser Lösung unter Zusatz von 25 cc Wasser mit verschiedenen Mengen Lauge in nachfolgender Weise behandelt:

Hat man festgestellt, dass zur Neutralisation der freien Säure 6,68 cc n/1 Lauge erforderlich sind, so setzt man nach der Neutralisation einmal 0,5,

¹⁾ Vgl. Collegium 1906, Seite 88.

ein anderes Mal 1,0, 2,0 und 3,0 cc n/1 Lauge zu und kocht nun eine Probe während 3 Minuten, eine zweite während 1½ Minuten, eine dritte nur eben zum Sieden. Aus untenstehender Tabelle ergibt sich sofort ein klares Bild über die Grösse der Fehlerquelle bei Anwendung eines beträchtlichen Ueberschusses von Lauge oder bei zu langem Kochen:

Ueberschüssige Lauge:	2,0 cc	1,0 cc	0,5 cc
Kochdauer: 3 Minuten	7,52	7,24	7,02
Kochdauer: 1½ Minuten	7,44	7,17	6,96
eben aufgekocht und sofort zurücktitriert .	7,22	7,00	6,93

Kocht man mit 3 cc während 5 Minuten, so steigt der Verbrauch an n/1 Lauge für diese Säure auf 7,62 cc. Je länger also gekocht wird, und je grösser der Ueberschuss an Lauge ist, desto grösser wird der Laugenverbrauch und infolgedessen der daraus berechnete Anhydridgehalt. Drückt man die Zahlen der obigen Tabelle in Gewichtsprozenten Gesamtsäure aus, so erhält man folgendes Bild:

Ueberschüssige Lauge:	3 cc	2 cc	1 cc	0,5 cc
Kochdauer: 5 Minuten	58,90%	—	—	—
Kochdauer: 3 Minuten	—	58,1	55,9	54,2
Kochdauer: 1½ Minuten	—	57,5	55,4	53,8
eben aufgekocht und sofort zurücktitriert . . .	—	55,8	54,1	53,5

Der Gehalt an freier Säure beträgt 51,6%. Der niedrigste Anhydridgehalt ergibt sich bei Verwendung von 0,5 cc überschüssiger Lauge, kurzem Aufkochen und sofortigem Zurücktitrieren, da schon beim Stehenlassen der heissen Lösung mehr Lauge verbraucht wird. Der so erhaltene Anhydridgehalt beträgt 1,90%, der höchste bei 5 Minuten langem Kochen mit 3 cc überschüssiger Lauge erhaltene beträgt 7,30%. Es ergibt sich also eine Differenz von 5,40%.

Die Ursache für diese Erscheinung ist darin zu suchen, dass in der Milchsäure, welche ja, wie bekannt, durch Vergährenlassen von Zuckerlösungen hergestellt wird, fremde Substanzen enthalten sind, auf welche die überschüssige Lauge einwirkt. Ein äusseres Zeichen dieser Einwirkung ist, ausser dem Geruch, die mit der Dauer des Kochens zunehmende Gelbfärbung der Lösung.¹⁾

Ich wiederholte diese Versuche unter Zusatz von 50 und 100 cc Wasser anstatt 25 cc, erhielt jedoch nahezu dieselben Werte, nämlich bei 0,5 cc über-

¹⁾ Genauere Untersuchungen über die Art und Weise der Einwirkung eines Ueberschusses von Lauge sind im Gange.

schüssiger Lauge und raschem Aufkochen 6,91 und 6,92 cc, woraus hervorgeht, dass der Grad der Verdünnung ohne wesentlichen Einfluss ist.

Aus obigen Zahlen ergibt sich ohne Zweifel, dass die anderen Analytiker entweder das Kochen zu lange fortgesetzt oder einen zu grossen Ueberschuss an Lauge zugefügt haben, oder dass schliesslich beides der Fall war.

Es galt also, die Einwirkung der überschüssigen Lauge möglichst hintanzuhalten, besser noch ganz zu umgehen. Ich versuchte dies zu erreichen, indem ich das eine Mal von vorn herein aufkochte und dann heiss titrierte, ein anderes Mal, um durch Kochen entstehende Milchsäureverluste möglichst zu vermeiden, erst die freie Säure abstumpfte, dann aufkochte und mit Lauge weitertitrierte. Es hat sich ergeben, dass das Anhydrid sich selbst in heisser Lösung mit Lauge nicht sofort umsetzt und keine dieser Methoden daher in Betracht kommen kann.

Es fragte sich nun für mich, ob der oben erhaltene niedrigste Wert auch wirklich der richtige ist.

Um dies zu ergründen, stellte ich dieselben Versuche wie oben mit einer chemisch reinen Milchsäure an, und zwar wählte ich eine solche, deren Anhydridgehalt ein äusserst hoher war. Ich verdünnte 25 cc der sehr hochprozentigen Säure zu 500 cc und titrierte hiervon je 10 cc. Die freie Säure verbrauchte 5,00 cc n/1 Lauge. In einem Vorversuche wurde festgestellt, dass durch kurzes Aufkochen mit 6,5 cc n/1 Lauge 6,07 cc dieser Lauge verbraucht wurden. Ich setzte nun zu je 10 cc Säurelösung folgende Laugenmengen: 6,3, 6,6, 7,1 und 8,1 cc, entsprechend ca. 0,2, 0,5, 1,0 und 2,0 cc überschüssiger Lauge. Wie sich diese chemisch reine Säure einen Ueberschuss von Lauge gegenüber und bei längerem Kochen verhält, zeigt nachstehende Tabelle:

Spezifisches Gewicht der Säure: 1,2040.

Zugesetzte überschüssige Lauge:	0,2 cc	0,5 cc	1,0 cc	2,0 cc
Kochdauer: 3 Minuten, verbraucht	—	—	—	6,10 cc n/1 Lauge.
Kochdauer: 1½ Minuten, verbraucht	—	—	6,10	—
eben aufgekocht, verbraucht . . .	6,07	6,07	6,09	6,10

also: freie Säure 74,75 Gew. %

Gesamtsäure 90,75—91,19 Gew. %.

Hier ergibt sich also nur eine Differenz von im Maximum 0,44% Anhydrid, folglich ist die Annahme, dass die überschüssige Lauge auf vorhandene fremde Substanzen einwirke, vollständig zutreffend. Die noch vorhandene kleine Differenz ist wohl auf minimale Verunreinigungen der als chemisch rein in den Handel kommenden Milchsäure zurückzuführen.

Ist nun aber die Zahl 6,07 wirklich die richtige?

Um diese Frage beantworten zu können, untersuchte ich unter anderem, wie ein Ueberschuss von Lauge bei gewöhnlicher Temperatur auf Milchsäure

einzuwirken imstande wäre. Ich liess 10 cc der Säurelösung mit 0,5, 1,0 und 2,0 cc überschüssiger n/1 Natronlauge während 5, 10, 15, 30, 60 und 120 Minuten stehen, setzte dann einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zu und titrierte die überschüssige Lauge zurück.

Die jeweils verbrauchten Mengen Lauge sind:

Ueberschüssige Lauge:	0,5 cc	1,0 cc	2,0 cc
Einwirkungsdauer: 5 Minuten	5,96	—	6,11
„ 10 „	6,02	—	6,15
„ 15 „	6,09	6,11	6,16
„ 30 „	6,10	6,12	6,18
„ 60 „	6,10	6,13	6,18
„ 120 „	6,11	6,13	6,21

Die Werte schwanken zwischen 5,96 und 6,21, proportional der Menge der überschüssigen Lauge und der Zeitdauer der Einwirkung. Ich führte dies darauf zurück, dass die Lauge beim Stehen mehr und mehr Kohlensäure aus der Luft aufnahm und beim Zurücktitrieren mit Phenolphthalein als Indikator zu wenig Säure verbraucht wurde. Diesem Uebelstande suchte ich zu begegnen, indem ich die überschüssige Lauge nach erfolgter Einwirkung mit einem bekannten Ueberschusse von Säure wegnahm und diesen Säureüberschuss nach dem Aufkochen mit n/1 Natronlauge zurücktitrierte. Ich erhielt so eine nahezu vollständige Uebereinstimmung, wie folgende Tabelle zeigt:

Ueberschüssige Lauge:	0,5 cc	1,0 cc	2,0 cc
Einwirkungsdauer: 10 Minuten	6,02	6,02	6,02
„ 20 „	6,01	6,01	6,01
„ 30 „	6,02	6,02	6,02
„ 60 „	6,02	6,03	6,04

Die Differenzen von 0,1 und 0,2 cc lassen sich leicht durch einen Ablesungsfehler erklären. Es geht also aus der Tabelle klar und deutlich hervor, dass 6,02 die richtige Zahl ist. Allerdings hat es den Anschein, als ob bei langer Einwirkung eines beträchtlichen Ueberschusses von Lauge eine geringfügige Umsetzung dennoch stattzufinden vermag.

Die Analyse der chemisch reinen Milchsäure würde also ergeben:

Freie Säure: verbraucht 5,00 cc n/1 Lauge = 74,75 Gew. %.

Gesamt-Säure:

a) alte Methode 6,07 „ „ = 90,75 „
 b) neue „ 6,02 „ „ = 90,00 „

Die durch direktes Kochen erhaltenen Werte sind also alle zu hoch und es ist bei der Untersuchung von Milchsäure jegliches Kochen solange zu vermeiden, als freie Lauge in der Lösung sich befindet; erst nach Zusatz eines Ueberschusses von Säure darf also gekocht werden.

Es lag mir noch daran, zu beweisen, dass die falschen Resultate, welche beim direkten Zurücktittieren der im Ueberschuss zugesetzten Lauge erhalten werden, auch wirklich auf eine Kohlensäureabsorption zurückzuführen sind. Zu diesem Zwecke stellte ich eine völlig Anhydridfreie Säure dar, indem ich obige chemisch reine stark Anhydridhaltige Säure genau wie bei der Untersuchung nach der neuen Methode behandelte und dann dem entstandenen Gemisch von milchsaurem Natrium und (bei Anwendung von n/1 Salzsäure) Chlornatrium ebensoviel cc n/1 Salzsäure zusetzte, als cc n/1 Lauge zur Neutralisation der Gesamtsäure verbraucht worden sind. Auf diese Art und Weise erhält man eine völlig Anhydridfreie Milchsäure.

Ich titrierte diese Säure nun zunächst direkt und verbrauchte: 6,00 cc n/1 Lauge = 89,70 Gew. % freie und Gesamtsäure; dann fügte ich noch 2 cc n/1 Lauge zu, liess 30 und 60 Minuten kalt stehen und titrierte a) das eine Mal den Ueberschuss an Lauge direkt zurück, b) das andere Mal übersättigte ich erst mit Säure, kochte auf und titrierte dann erst den Ueberschuss an Säure zurück. Ich erhielt so folgende Werte:

	a.	b.	direkt.
Einwirkungsdauer 30 Min.	91,10%	89,70%	89,70%
„ 60 „	91,90%	89,70%	89,70%

Die nach a erhaltenen Zahlen lassen erkennen, dass mit zunehmender Einwirkungsdauer immer weniger Säure verbraucht wird, während nach b dieselben Zahlen erhalten wurden, wie bei der direkten Titration auf freie Säure. Es ist also eine Kohlensäureabsorption die Ursache der beim direkten Zurücktittieren erhaltenen falschen Werte.

Es wurden nun technische Säuren zunächst nach der neuen Methode untersucht und dann bei Ausführung der alten Methode 0,5 cc mehr Lauge zugefügt, als nach der neuen Methode im Ganzen verbraucht wurden. Es ergaben sich folgende Gesamtsäurewerte:

Nach der alten Methode:	43,54 %	80,82 %
„ „ neuen „	42,32 %	77,13 %

Einer weiteren Erklärung bedürfen diese Zahlen nach dem Vorausgeschickten nicht mehr.

Dieselben Versuche wie mit freier Lauge stellte ich nun auch mit einer Kalklösung an und erhielt, wie dies vorausszusehen war, genau dieselben Resultate. Damit dürfte klar und deutlich der Beweis erbracht sein, dass die englischen Gerber mit ihrer Behauptung vollständig ir. Unrecht sind, da ja Milchsäure-Anhydrid schon in der Kälte und in weniger als 10 Minuten sich mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ quantitativ umzusetzen vermag.

Nun noch kurz einiges über die Bereitung der zur Untersuchung bestimmten Milchsäurelösungen.

Am genauesten ist ja ohne Zweifel das Abwiegen der Säure im tarierten Messkolben. In Laboratorien, in welchen aber tagtäglich eine grössere Anzahl

von Untersuchungen ausgeführt werden müssen, ersetzt man gerne das Abwiegen durch das weniger zeitraubende Abmessen. Nun ist es klar, dass bei diesem Abmessen ein blosses Auslaufenlassen der Pipette bei dem höheren spezifischen Gewicht der Säure zu niedrige Zahlen liefern würde. Es wird daher in manchen Laboratorien die Pipette nach dem Auslaufenlassen mit Wasser nachgespült. Hierin erblicke ich eine neue Fehlerquelle, denn wird z. B. die Säure mehr oder weniger hoch über die Marke der Pipette eingezogen, so bleiben verschiedene Mengen von Säure an den oberhalb der Marke befindlichen Wandungen der Pipette haften, ohne überhaupt davon sprechen zu wollen, dass schon das „Ausspülen“ der Pipette auf verschiedene Art und Weise ausgeführt werden kann und wird. Unterlässt man aber das Ausspülen vollständig, so würde dies, wie bereits erwähnt, im Vergleich mit der gewichtsanalytischen Methode zu niedrige Zahlen geben, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist. Alle Resultate wurden nach der neuen Methode erhalten:

Durch Abwiegen	78,71 %
„ Abmessen ohne Nachspülen	76,51 %
„ „ unter „	80,16 %

Abgemessen wurden stets nur 10 cc. In der Voraussetzung, dass der ohne Ausspülen erhaltene Fehlbetrag durch Abmessen grösserer Mengen bis auf ein vielleicht zu vernachlässigendes Minimum herabgedrückt werden könnte, machte ich Versuche, unter Anwendung von 25, 50 und 100 cc.

Ich verfuhr folgendermassen:

Das spezifische Gewicht der Säure wurde zunächst mit dem Aräometer festgestellt, dann wurden je 10, 25, 50 und 100 cc Milchsäure in ein verschliessbares Glas abpipettiert und abgewogen. Es ergaben sich folgende spezifische Gewichte:

Durch Abwiegen von:

10 cc	25 cc	50 cc	100 cc	mit dem Aräometer
1,1685	1,1723	1,1800	1,1912	1,2040

Aus dieser Tabelle geht deutlich hervor, dass ein Abmessen ohne Ausspülen zu niedrige Werte geben muss, da man ja das mit dem Aräometer erhaltene spezifische Gewicht der Berechnung zu Grunde legt. Der Fehler wird aber desto kleiner, ein je grösseres Volumen abgemessen wird, und sinkt z. B. beim Abmessen von 100 cc unter 1%, so dass für annähernde Bestimmungen vor allem bei weniger konzentrierten Säuren zur Darstellung der zur Untersuchung dienenden Lösung ein Abmessen von 100 cc Säure genügen dürfte.

Ich will hier noch kurz zusammen fassen, wie man bei der Untersuchung einer Milchsäure am zweckmässigsten verfährt:

Von der entweder durch Abwiegen oder durch Abmessen von 10 c. c. Säure erhaltenen Untersuchungslösung wird ein aliquoter Teil abpipettiert, mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt, und nun mit n/1 (n/2 oder n/4) Lauge auf rot titriert, dann je nach der Konzentration der zu untersuchenden Säure 1—3 cc überschüssige Lauge zugegeben und 10 Minuten kalt stehen gelassen. Man versetzt nun mit einem Ueberschuss an Säure,

kocht auf und titriert den Säureüberschuss mit Lauge zurück. Die Berechnung der Gesamtsäure aus der im ganzen verbrauchten Laugenmenge, sowie die Berechnung der freien Säure erfolgt, wie gewohnt, durch Multiplikation mit 9 und Division mit der abgewogenen Substanzmenge bezw. dem spezifischen Gewicht.

Ueber die Vorgänge bei der Lederbildung.

What takes place in the formation of Leather. — Ce qui se passe pendant la formation du cuir.

Von Dr. W. FAHRION.

(Fortsetzung.)

	In alkohol. Lösung		In wässriger Lösung	
	Verbrauch an Thio-sulfat, ccm	Ver-schwun-dener O, mg	Verbrauch an Thio-sulfat, ccm	Ver-schwun-dener O, mg
Blinder Versuch	15,1	—	17,85	—
Baumwolle	14,7	0,3	17,55	0,2
Seide	12,4	2,0	14,2	2,7
Wolle	8,1	5,2	6,5	8,5
Hauptpulver	7,2	5,9	10,7	5,3

Man sieht, dass die stickstofffreie Baumwolle eine minimale, die Seide eine beträchtlich grössere Menge Chinon zersetzt hat. Das Reduktionsvermögen des Hauptpulvers ist wie bei den Tranperoxysäuren 2—3 mal so gross wie dasjenige der Seide, die Wolle reduziert in alkoholischer Lösung etwas weniger, in wässriger Lösung beträchtlich mehr Chinon als das Hauptpulver. Die oxydierten Faserstoffe wurden abgepresst und mit Thiosulfatlösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen war die Baumwolle weiss, die Seide rötlich-grau, die Wolle hellbraun und das Hauptpulver wiederum tief rotbraun.

Um nun dem Chemismus der Chinongerbung noch näher zu kommen, schien es von Interesse, das Minimum an Chinon festzustellen, mit welchem das Maximum der W. B. zu erreichen ist. Die Versuche wurden in der Art ausgeführt, dass genau 1 g Hauptpulver mit steigenden Mengen Chinon, gelöst in 5 ccm Alkohol, getränkt zwei Tage an der Luft liegen gelassen, alsdann mit Alkohol ausgezogen und im lufttrockenen Zustand auf seine W. B. geprüft wurde. Folgende Resultate wurden erhalten:

mg Chinon	W. B.
15	79,5
25	88,6
30	89,0
35	90,7
40	93,0
45	93,0
50	92,4
100	92,6

Das Hauptpulver enthielt 14,0% Wasser und 0,4% Asche. Je nachdem man die regelmässig wasserlöslich bleibenden 7% in Abzug bringt oder nicht,

gentügen somit 40 mg Chinon zur Gerbung von 786 und 856 mg wasser- und aschefreier Hautsubstanz. Nun liegt natürlich bei der Chinongerbung die Analogie mit dem Dianilinochinonprozess ungleich näher als bei der Sämischgerbung, und man hat daher für erstere die Gleichung



Aus dieser Gleichung und den oben angeführten Zahlen berechnet sich für das Molekulargewicht der Hautsubstanz der Wert 2122 und 2311. Ich halte auch den letzteren Wert noch für zu niedrig, weil ohne Zweifel auch Nebenprozesse stattfinden. Früher habe ich auf wesentlich unsicherer Grundlage die Zahl 3200 errechnet.

Will man aus der Formel $\text{C}_6\text{H}_4(\text{ONHX})_2$ den Chinongehalt des chinongaren Hautpulvers berechnen, so muss man natürlich das höhere Molekulargewicht zugrunde legen, man findet alsdann 2,3 %. Als das chinongare Hautpulver mit alkoholischer Lange aufgeschlossen und weiterhin genau wie bei der Bestimmung der „maskierten Oxyssäuren“ verfahren wurde, ergaben sich 0,9 % eines roten, in Aether löslichen und 1,4 % eines braunen, in Alkohol löslichen Körpers. Von der Summe von 2,3 % sind 0,5 % für die im Hautpulver präexistierenden maskierten Oxyssäuren abzuziehen. Die verbleibenden 1,8 % ergeben, auf 85 % aschenfreie Trockensubstanz umgerechnet, 2,1 %. Die Uebereinstimmung ist somit gar keine schlechte, wenn man bedenkt, dass auch noch ein Teil der Substanz in der tiefrot gefärbten wässerigen Lösung steckt. Andererseits kann allerdings die Bestimmung aus dem Grunde nicht genau sein, weil das Chinon durch die alkoholische Lange verändert wird. Die erhaltenen Substanzen waren beide amorph und anscheinend neutral, auf Zusatz von 1 Tropfen $\frac{1}{1}$ -n. Natronlange zu ihrer alkoholischen Lösung wurden einigemal prachtvolle blaue und grüne Färbungen beobachtet. Ich vermute, dass die oben gegebene Formel dem Prozess der Chinongerbung nicht völlig gerecht wird, vor allen Dingen halte ich es nicht für ausgeschlossen, dass auch die saure Gruppe des Hautmoleküls an der Gerbung teilnimmt. Hierfür spricht eine Angabe von Zincke und Hebebrand⁵²⁾, laut welcher bei der Einwirkung von Chinon auf o-Aminophenol sowohl die NH_2 - als auch die OH-Gruppe des letzteren beteiligt sind.

In wässriger Lösung genügen 40 mg Chinon nicht, um 1 g lufttrockenes Hautpulver vollkommen zu gerben, es wurde in diesem Falle nur die W. B. 81,8 erreicht. Die Ursache hierfür liegt darin, dass das Chinon bei längerer Einwirkung des Wassers zersetzt wird, und dass die Zersetzungsprodukte nicht mehr gerbend wirken. Lässt man eine wässrige Chinonlösung längere Zeit stehen, so geht die gelbe Farbe zunächst in Rot und schliesslich in ein stumpfes, an gebrauchte Lohbrühen erinnerndes Braun über. Die nachstehend beschriebenen Versuche zeigen, dass parallel mit der Farbenänderung der aktive Sauerstoff verschwindet, und dass das Licht und der Luftsauerstoff auf die Zersetzung des Chinons durch Wasser einen stark beschleunigenden Einfluss ausüben.

⁵²⁾ Liebigs Ann. 226, 60 (1884).

(Fortsetzung folgt.)

No. 398.

Collegium.

5. III. 1910.

Ueber die Vorgänge bei der Lederbildung.

What takes place in the formation of Leather. — Ce qui se passe pendant la formation du cuir.

Von Dr. W. FAHRION.

(Fortsetzung.)

Von einer ungefähr 0,1%-igen wässerigen Chinonlösung wurden je 50 ccm 3 Tage lang stehen gelassen und zwar bei zwei Versuchen in einem vollständig gefüllten und mit Glasstopfen verschlossenen Zylinder, bei zwei weiteren Versuchen in einer offenen Porzellanschale. Alsdann wurde in bekannter Weise — Zusatz von Salzsäure ist beim Chinon immer notwendig — der aktive Sauerstoff bestimmt.

	Verbrauch an Thiosulfat, ccm	Vom aktiven O verschwunden ‰
Frisch bereitete Lösung	9,7	—
Nach 3 Tagen:		
a) bei Luftabschluss im Dunkeln . . .	7,3	24,7
b) „ „ „ Licht . . .	5,2	46,4
c) „ Luftzutritt „ Dunkeln . . .	4,3	55,7
d) „ „ „ Licht . . .	0,6	93,8

Auch durch Alkalien wird die Zersetzung des Chinons ganz wesentlich beschleunigt, während geringe Mengen Mineralsäure ohne Einfluss sind. Je 25 ccm einer etwa 0,40%igen wässerigen Chinonlösung wurden, das eine Mal unvermischt, das andere Mal mit Zusatz von 1 Tropfen $\frac{1}{1}$ -n. Natronlauge, das dritte Mal mit Zusatz von 3 Tropfen $\frac{1}{1}$ -n. Salzsäure über Nacht stehen gelassen. Der Verbrauch an Thiosulfatlösung betrug 18,1, 9,5, 18,1 ccm.

Größere Mengen von Mineralsäure verzögern die Zersetzung des Chinons. 25 ccm Chinonlösung verbrauchten bei sofortiger Titration 17,9, nach dreitägigem Stehen ohne Zusatz 14,1 ccm, mit Zusatz von 0,5 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Salzsäure 14,0 und mit Zusatz von 2,0 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Salzsäure 15,4 ccm Thiosulfatlösung. Gleichzeitig scheint die Salzsäure die Verfärbung zu verhindern, trotzdem beim zweiten und dritten Versuch gleichviel Chinon zersetzt war, war beim dritten die Lösung hellgelb geblieben, beim zweiten hatte sie sich dunkel gefärbt. Somit dürfte die Farbenänderung auf sekundären Prozessen beruhen.

Es war von Interesse, das Verhalten des sämisch- und aldehydgaren Leders gegen Chinon zu prüfen. Wenn in beiden Fällen die reaktive basische Gruppe des Hautmoleküls oxydiert und fixiert ist, so musste das Leder zum mindesten weniger Chinon zersetzen als die ungegerbte Haut. Dabei war allerdings auf Grund der obigen Versuche die Möglichkeit voranzusehen, dass

auch durch zufällige, für die Gerbung unwesentliche Bestandteile das Reduktionsvermögen gegenüber Chinon in positivem oder negativem Sinne beeinträchtigt werden konnte.

Durch eine verdünnte wässrige Formalinlösung und ebenso durch eine alkoholische Lösung der Tranperoxysäure wurden zwei Portionen Hautpulver aldehyd- oder sämischgar gemacht, die W. B. betrug 70,0 und 85,9. Je 2 g des gegerbten Hautpulvers wurden mit 50 ccm einer wässrigen, etwa 0,40/-igen Chinonlösung über Nacht stehen gelassen, dann durch Leinwand filtriert und 25 ccm des Filtrates mit Thiosulfatlösung titiert. Folgende Resultate wurden erhalten

	Verbrauch an Thio- sulfat, ccm	Ver- schwun- dener O, mg
Blinder Versuch	17,93	—
Hautpulver	11,26	5,1
Aldehydgares Hautpulver . .	14,70	2,4
Sämischgares Hautpulver . .	11,55	4,8

Das Resultat war somit beim Aldehydleder das erwartete, dagegen fiel beim Sämischleder die Differenz nahezu ins Gebiet der Versuchsfehler. Sie liess sich aber dadurch vergrössern, dass das sämischgare Hautpulver mit Salzsäure behandelt wurde. 3 g desselben wurden über Nacht mit 30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure stehen gelassen und dann gründlich mit Wasser gewaschen, so dass nach früheren Versuchen die geringe Menge der aufgenommenen Säure das Reduktionsvermögen des Hautpulvers nicht beeinflussen kann. Trotzdem, und trotzdem durch die Säurebehandlung die W. B. von 85,9 auf 64,7 gesunken war, ergab eine Wiederholung des Chinonversuches einen wesentlichen Rückgang des Reduktionsvermögens

	Verbrauch an Thio- sulfat, ccm	Ver- schwun- dener O, mg
Blinder Versuch	17,4	—
Hautpulver	12,4	3,8
Sämischgares Hautpulver . .	15,3	1,6

Das Endprodukt der Reaktion zwischen Chinon und Wasser ist ein amorpher, nahezu schwarzer, in Wasser schwer, in Alkohol ziemlich leicht löslicher Körper. Zu seiner Darstellung wurde eine wässrige Chinonlösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand wiederholt mit Wasser aufgenommen und wieder eingedampft. Vom nunmehrigen Rückstand, welcher mit Jodkalium keine Reaktion mehr gab, wurden 40 mg in Alkohol gelöst, 1 g Hautpulver mit dieser Lösung getränkt und 3 Tage an der Luft liegen gelassen. Bei der nunmehrigen Extraktion mit Alkohol ging so gut wie gar nichts in Lösung, das lufttrockene, schwarz gefärbte Hautpulver ergab nur die W. B. 25,9. Man hat somit genau dasselbe Resultat wie bei der Sämischgerbung: Die Haut nimmt zwar von den Umlagerungsprodukten des Peroxyds mehr auf als von letzterem selbst, sie wird aber viel weniger wasserbeständig. Dadurch ist wiederum der eventuelle Einwand widerlegt, dass die Haut nur die Reaktion zwischen Chinon und Wasser katalytisch beschleunige, um die kolloidalen Zersetzungsprodukte zu

adsorbieren, vielmehr ist auch bei der Chinongerbung der aktive Sauerstoff unentbehrlich.

Nachdem sich das Chinon als hervorragendes Gerbmittel erwiesen hatte, lag es nahe, die pflanzlichen Gerbmaterien auf Chinone zu prüfen. Ein frisch bereiteter, wässriger Eichenrindenauszug ergab indessen keine Spur von aktivem Sauerstoff, ebensowenig ein solcher von Myrobalanen. Auch als, um eine eventuelle Zersetzung durch das Wasser zu verhüten, die Extraktion mit Alkohol vorgenommen wurde, war das Resultat ein negatives. Fertig gebildete Chinone sind somit in den pflanzlichen Gerbmaterien nicht enthalten. Auch meine frühere Annahme, dass letztere Doppelverbindungen vom Charakter des Chinhydrons enthalten, wird durch die obigen Versuche widerlegt, denn das Chinon verhält sich in Form von Chinhydron ebenso wie im freien Zustand. 0,100 g Chinhydron ergaben 0,0069 g aktiven Sauerstoff, also etwa $\frac{1}{4}$ des Gesamtsauerstoffgehaltes. Demgemäss wirkt das Chinhydron auch noch gerbend: 1 g Hautpulver, mit einer alkoholischen Lösung von 0,1 g Chinhydron behandelt, zeigte die Farbe des chinongaren Hautpulvers und die W. B. 92,0.

Wenn somit auch bei der Lohgerbung Chinone das eigentliche gerbende Prinzip sind, so müssen sie im Verlauf der Gerbung aus Phenolen gebildet werden. Es wurden daher zunächst Gerbeversuche mit Phenolen angestellt und zwar einerseits in alkoholischer Lösung oder ohne Lösungsmittel: 1 g Hautpulver wurde durch Vermittlung von Alkohol mit 0,5 g des Phenols imprägniert, 6 Tage der Luft ausgesetzt und dann erschöpfend mit Alkohol ausgezogen. Andererseits wurden 1,2 g des Phenols in 50 ccm Wasser gelöst und 1,2 g Hautpulver unter zeitweiligem Schütteln 3 Tage mit obiger Lösung stehen gelassen, alsdann abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Bei der ersten Versuchsreihe trat in keinem Falle eine Farbenänderung ein, bei der zweiten war sie von sehr verschiedener Intensität. Die erhaltenen Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

	In alkohol. Lösung	In wässriger Lösung		
		Farbe des Filtrats	Farbe des gegerbten Hautpulvers	W. B.
Phenol	—	rötlich	gelblich	23,6
Brenzcatechin	6,0	rötlichgelb	bräunlich	36,5
Resorcin	4,3	farblos	schwachgelblich	4,7
Hydrochinon	12,4	tief gelbrot	braun	68,5
Pyrogallol	4,8	tief gelb	braun	25,2
Gallussäure	—	gelblich	gelblich	—
Tannin	12,8	farblos	schwach fleischfarben	44,7

Wenn auch die Versuchsbedingungen verschieden waren, so darf doch aus den obigen Resultaten mit aller Sicherheit geschlossen werden, dass die Phenole in wässriger Lösung ungleich stärker gerbend wirken, als in alkoholischer oder ohne Lösungsmittel. Dabei kamen die wässrigen Lösungen in verschlossenen Kolben zur Anwendung, so dass die Mitwirkung des Luft-sauerstoffs nur eine geringe sein kann. Das Verhalten der drei Diphenole

macht es schon sehr wahrscheinlich, dass in der Tat die Gerbung durch Chinone bewirkt wird, denn die W. B. ist in allen Fällen parallel der Fähigkeit zur Chinonbildung. Bekanntlich vermag das Resorcin überhaupt kein Chinon zu bilden, dasjenige des Brenzcatechins ist nur in einigen Derivaten existenzfähig, und nur das Hydrochinon liefert bei der Oxydation ein wohlcharakterisiertes und im trockenen Zustand haltbares Chinon. Das Pyrogallol gibt, trotzdem es zwei Hydroxylgruppen in p-Stellung enthält, nur ein o-Chinon. Bei der Gallussäure ist es ohne Zweifel die Carboxylgruppe, welche die Chinonbildung verhindert⁵⁴⁾. Beim Tannin schliesslich ist die W. B. nur eine scheinbare, indem der in Lösung gegangene Leim teilweise durch Tannin gefällt wird.

Dass die Zersetzung der Phenole in erster Linie durch das Wasser bewirkt wird, und dass entgegen der Behauptung Stiasnys eine Mitwirkung von Alkalien — auch die Haut ist ein schwaches Alkali — nicht unbedingt notwendig ist, zeigen die folgenden Versuche. Je 0,5 g der sechs oben genannten Phenole wurden in 50 ccm Wasser gelöst und diese Lösung in verschlossenen, aber nicht ganz vollen Erlenmeyerkolben 3 Tage lang stehen gelassen. Resorcin und Gallussäure blieben vollkommen unverändert, auch die schon an sich gelblich gefärbte Tanninlösung zeigte keinerlei Farbenänderung und enthielt nach Ablauf obiger Zeit keinen aktiven Sauerstoff. Dagegen waren die ursprünglich farblosen Lösungen des Brenzcatechins, Hydrochinons und Pyrogallols deutlich gelblich oder rötlich gefärbt und ergaben mit Jodkalium, Salzsäure und Stärke eine Blaufärbung, zu deren Beseitigung 0,25, 0,30, 0,12 ccm Thiosulfatlösung erforderlich waren.

Aber wenn auch Alkalien entbehrlich sind, so beschleunigen sie doch die Chinonbildung ganz wesentlich. Eine Wiederholung der beiden obigen Versuche mit Brenzcatechin und Hydrochinon unter Zusatz von 2 Tropfen $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge ergab schon nach 2 Stunden eine Menge aktiven Sauerstoffs, welche 0,12 und 0,70 ccm Thiosulfatlösung entsprach. Als anstatt Lauge 2 Tropfen Anilin zugefügt wurden, blieb in beiden Fällen auch nach dreitägigem Stehen die Jodkaliumreaktion aus. Daraus ist der für die Gerbethorie besonders wichtige Schluss zu ziehen, dass bei Gegenwart eines oxydablen Körpers (Acceptors) — und als solcher fungiert auch die tierische Haut — der gebildete aktive Sauerstoff sofort mit dem Acceptor in Reaktion tritt.

Auch durch das Licht und durch den Luftsauerstoff wird die hydrolytische Zersetzung der Phenole, wie diejenige des Chinons (s. oben), beträchtlich beschleunigt. Je 50 ccm 1%-iger wässriger Hydrochinonlösung wurden unter verschiedenen Bedingungen 3 Tage stehen gelassen, worauf sich folgendes zeigte:

	Farbe der Lösung	Verbrauch an Thiosulfat
a) bei Luftabschluss im Dunkeln . .	schwach rötlich	0,15 ccm
b) „ „ „ Licht	rötlich	0,1 „
c) „ Luftzutritt „ Dunkeln . .	bräunlich	0,1 „
d) „ „ „ Licht	tief braunrot	0,3 „

⁵⁴⁾ Von diesem Gesichtspunkte aus erscheint die Ansicht Körners, dass die pflanzlichen Gerbstoffe keine Carboxylgruppen enthalten, einleuchtend.

Da das gebildete Chinon seinerseits durch das Wasser zersetzt wird, und da die Verfärbung sekundärer Natur ist, so kann es nicht weiter auffallen, dass der Gehalt an aktivem Sauerstoff der Farbtintensität nicht proportional ist.

Die seitherigen Versuche wurden nicht mit ausgekochtem Wasser ausgeführt und beweisen somit die Entbehrlichkeit des Luftsauerstoffs noch nicht sicher. Bei weiteren Versuchen wurde daher das Hydrochinon in frisch ausgekochtem destillierten Wasser gelöst und diese Lösung mit Mineralöl überschichtet. In allen Fällen trat nach längerem Stehen eine deutliche Verfärbung der Lösung und Jodkaliumreaktion⁵⁶⁾ ein. Es erscheint mir daher sicher, dass die o- und p-Polyphenole auch ohne den Luftsauerstoff durch Wasser allein zu Chinonen oxydiert werden. Natürlich müsste dieser Oxydation eine Reduktion parallel gehen, und tatsächlich ist Aehnliches beobachtet worden, Bamberger und Demuth⁵⁶⁾ schreiben: „Es ist bekannt, dass das Phenylhydroxylamin bei mannigfachen Anlässen eine korrelative Reduktion und Oxydation erleidet und einerseits in Anilin, andererseits in Azobenzol und Nitrobenzol übergeht“. Auch eine Angabe von Wake und Ingle⁵⁷⁾, nach welcher Hydrochinon aus Wijscher Lösung, d. h. aus einer Lösung von Chlorjod in Eisessig, welche nachher mit Wasser verdünnt wird, zwar Jod aufnimmt, aber auch Jod freimacht, spricht für eine gleichzeitige Oxydation und Reduktion. Wake und Ingle erwähnen nichts von einer Mitwirkung des Luftsauerstoffs, allerdings nehmen sie auch nur eine Umlagerung des Hydrochinons (zu Dihydrobenzochinon?) an. Indessen dürfte doch richtiges Chinon, $C_6H_4O_2$, entstehen, O. Dony⁵⁸⁾ erhielt aus wässriger Hydrochinonlösung und Tierkohle Chinhydron. Er schreibt zwar die Oxydation der Tierkohle zu, andererseits ist aber bekannt, dass eine wässrige Chinonlösung durch Tierkohle reduziert wird. Auch der Umstand, dass eine wässrige Dimethylaminlösung mit Chinon und Hydrochinon dieselbe Verbindung liefert⁵⁹⁾, dürfte durch die Annahme einer blossen Hydrolyse des Hydrochinons am einfachsten zu erklären sein. Analog liefert Hydrochinon mit Anilin eine Verbindung, welche mit Dianilinochinon zum mindesten grosse Aehnlichkeit hat. Mischt man konzentrierte wässrige Lösungen von Hydrochinon und Anilin, so scheidet sich die von Hebebrand⁶⁰⁾ beschriebene Doppelverbindung $C_6H_4O_2 \cdot 2C_6H_5NH_2$ in Krystallen aus. Mischt man aber molekulare Mengen Hydrochinon und Anilin in verdünnter, wässriger Lösung, so bleibt letztere kurze Zeit klar, um dann allmählich einen roten, anscheinend amorphen Niederschlag abzuscheiden. Durch das Licht und den Luftsauerstoff wird diese Abscheidung ganz beträchtlich beschleunigt, sie findet aber auch im Dunkeln und bei Luftabschluss statt. Filtriert man im letzteren Falle den Niederschlag ab und lässt das Filtrat von neuem im Dunkeln stehen, so beginnt auch die Ausscheidung von neuem, und dieses Spiel lässt sich wochenlang fortsetzen.

⁵⁶⁾ Analoge Versuche mit reinster, krystallisierter Carbonsäure ergaben, in Uebereinstimmung mit H. D. Gibbs (Chem. Zentralbl. 1909, I, 1092) niemals eine Farbenänderung, aber trotzdem eine deutliche Jodkaliumreaktion.

⁵⁷⁾ Berl. Berichte 34, 4018 (1901).

⁵⁸⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1908, 315.

⁵⁹⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, 2184; vgl. auch M. Matsni, Chem. Zentralbl. 1909, II, 1201.

⁶⁰⁾ F. Mylius, Berl. Berichte 18, 467 (1885).

⁶¹⁾ Berl. Berichte 15, 1473 (1882).

Der Niederschlag zeigt alle Eigenschaften des Dianilinochinons, er ist so gut wie unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig, löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit blutroter Farbe. Brenzcatechin und Pyrogallol zeigen gegen Anilin ein ähnliches Verhalten, nur geht die Abscheidung des Niederschlages noch viel langsamer vor sich. Lösung und Niederschlag sind beim Brenzcatechin rot, beim Pyrogallol gelb. Dagegen geben Resorcin, Gallussäure und Tannin unter denselben Bedingungen keine Fällung.

Aus obigen Versuchen ist zu schliessen, dass bei der Lohgerbung das Wasser eine wichtige, seither nicht erkannte Rolle spielt. Dass die vegetabilischen Gerbstoffe in der Tat oxydable Polyphenole enthalten, und dass bei der Gerbung ähnliche Verhältnisse obwalten wie bei den oben beschriebenen Fällungsreaktionen, zeigten einige Versuche mit einem frisch bereiteten wässerigen Eichenrindenauszug. Erst nach dreitägigem Stehen gab er die Jodkaliumreaktion, auf Zusatz von 2 Tropfen Normallauge trat dieselbe schon nach 2 Stunden, auf Zusatz von 2 Tropfen Anilin auch nach 3 Tagen nicht ein. Zusatz einer etwas grösseren Menge wässriger Anilininlösung bewirkte die langsame Abscheidung eines Niederschlages. Wie das Anilin wirkt auch die Haut als Acceptor und beschleunigt die Chinonbildung. Dass die letztere auch bei Luftabschluss vor sich gehen kann, zeigt die Grubengerbung, welche — allerdings sehr langsam — vorzügliche Resultate liefert. In Uebereinstimmung hiermit habe ich auch die Angabe von Meunier und Seyewetz, dass Hydrochinon bei völligem Luftabschluss nicht gerbe, nicht bestätigt gefunden. 1,5 g Hautpulver und 1,5 g Hydrochinon wurden auf den Boden eines trockenen Erlenneyerkolbens gebracht und letzterer alsdann durch eine bis auf den Boden reichende Glasröhre mit ausgekochtem, destilliertem Wasser langsam und vollständig gefüllt, luftdicht verschlossen und im Dunkeln 8 Tage stehen gelassen. Das Hydrochinon war vollständig in Lösung gegangen, welche letztere rötlich gefärbt war und nach dem Abfiltrieren eine deutliche Jodkaliumreaktion ergab. Das Hautpulver war schmutzig-bräunlich gefärbt und ergab lufttrocken die W. B. 28,2.

Nun kann aber die Lohgerbung keine reine Chinongerbung sein, weil die Haut bei letzterer nur geringe Substanzmengen aufnimmt, während ein sattgegerbtes lohbares Leder ungefähr ebensoviel Gerbstoff als Hautsubstanz enthält. Zweifellos bestehen ja auch die pflanzlichen Gerbstoffe nur zu einem geringen Teil aus reinen Polyphenolen, sie enthalten ausser diesen noch eine Anzahl anderer wasserlöslicher Verbindungen. Die „Nichtgerbstoffe“, welche von der Haut nicht aufgenommen werden, sind naturgemäss für die Gerbethorie nur von untergeordneter Bedeutung, vielleicht sind aber unter ihnen die früher erwähnten, gleichzeitig mit den Chinonen entstehenden Reduktionsprodukte zu suchen. Ungleich wichtiger sind die Phlobaphene. Wenn auch über ihre Zusammensetzung Sicheres noch nicht feststeht, so ist doch kaum zu bezweifeln, dass sie als Derivate von Polyphenolen aufzufassen sind, indem die Hydrolyse der ursprünglichen Phenole zum Teil schon im Pflanzenkörper stattfand. Etti hat die Phlobaphene als Anhydride, Körner als Oxydationsprodukte der primären Gerbsäuren angesprochen, ich habe sie schon früher mit den „umgelagerten Peroxyden“ in Beziehung gebracht, eine Ansicht, welche die beiden obigen in sich schliesst und durch das Verhalten des Chinons gegen Wasser und des

Reaktionsproduktes gegen die Haut (s. o.) eine Stütze erhält. Jedenfalls liefern die Phlobaphene bei der Hydrolyse keinen aktiven Sauerstoff mehr. Dem Tannin gleichen sie darin, dass sie — im Gegensatz zu den Phenolen — Leimlösung fällen und von der Haut in verhältnismässig grosser Menge aufgenommen werden. Diese Aufnahme dürfte daher auf denselben Gesetzen beruhen wie diejenige des Tannins. Nun ist letzteres bekanntlich ein kristallisationsfähiger Körper, und man wird daher auch vom Standpunkte der physikalischen Gerbethorie annehmen müssen, dass es nicht unverändert von der Haut aufgenommen wird. Einer wässrigen Lösung wird es durch Hautpulver quantitativ entzogen, während letzteres aus alkoholischen Lösungen nur geringe Mengen auf sich niederschlägt. Ferner ergaben Versuche, dass die Wolle weder aus wässriger, noch aus alkoholischer Lösung nennenswerte Mengen von Tannin aufnimmt. Daraus schliesse ich, dass für die Reaktion zwischen Haut und Tannin einerseits die wasserabspaltende Kraft der ersteren, andererseits die Mitwirkung des Wassers notwendig ist. Dass das Tannin auch durch „gewachsene“ Tonerde gefällt wird (Methode Wislicenus), steht mit obiger Anschauung nicht im Widerspruch, denn Sendérens¹⁾ hat gezeigt, dass auch der Tonerde das Vermögen der katalytischen Wasserabspaltung zukommt. Beim Erhitzen des Tannins entstehen keine wasserunlöslichen Produkte, dagegen scheidet eine mit Alkali versetzte, wässrige Tanninlösung bei längerem Stehen intensiv gefärbte Niederschläge aus, deren Entstehung ich auf eine primäre Hydrolyse — ohne Bildung aktiven Sauerstoffs — und eine sekundäre Wasserabspaltung zurückführe. Ich nehme an, dass auch bei der Reaktion zwischen Haut, Tannin und Wasser zunächst eine Hydrolyse des Tannins und alsdann eine Bildung schwerlöslicher Anhydroderivate stattfindet, welche sich auf die Haut niederschlagen. Bei intensiver Einwirkung des Wassers gehen diese Anhydroderivate wieder in die leichtlöslichen Hydrate über, daher die Entgerbung. Dass letztere niemals vollständig ist, lässt wiederum vermuten, dass ein Teil der gefällten Anhydroderivate mit der Haut in chemische Reaktion tritt, und zwar, analog dem Essigsäureanhydrid, mit sauren Gruppen.

Die Lohgerbung setzt sich somit aus zwei verschiedenen Prozessen zusammen. Der eine ist chemischer Natur: Die im Gerbmaterial enthaltenen o- und p-Polyphenole gehen unter dem Einfluss des Wassers in Chinone über, welche mit Hautmolekülen in schon früher beschriebener Weise in Reaktion treten. Der andere Teil der Gerbung ist nur teilweise chemischer Natur: Die Phlobaphene werden durch das Wasser ebenfalls chemisch verändert, die entstandenen Produkte liefern unter dem katalytischen Einfluss der Haut Anhydroderivate, welche im Wasser unlöslich oder schwer löslich sind und aus diesem Grunde auf der Hautfaser niedergeschlagen werden. Ich zweifle nicht daran, dass man es in dem in vielen Gerbmateriellen enthaltenen „schwerlöslichen Gerbstoff“ und ebenso in den Niederschlägen, welche sich zuweilen aus Gerbstofflösungen abscheiden, ebenfalls mit derartigen Anhydroderivaten zu tun hat.

Das lohgere Leder ist somit in allen Fällen ein Gemisch von Chinon- und Phlobaphenleder, und erst die Kombination beider Gerbarten führt zu einem technisch brauchbaren Produkt. Das Chinonleder ist zwar im hohen Grade wasserbeständig, aber es ist, wie schon früher erwähnt, „leer“, es bedarf der Füllung, der Aufpolsterung durch die Phlobaphene, und

¹⁾ Vgl. Chem.-Ztg. 1909, 192.

Böttiger¹⁾ hatte vollkommen recht, wenn er die Notwendigkeit der letzteren betonte. Aber die Phlobaphene sind, wie das Tannin, keine vollwertigen Gerbstoffe, sie vermögen die Haut nicht vor der Einwirkung des heissen Wassers zu schützen, vielmehr ist die W. B. des Phlobaphenleders nur eine scheinbare, indem ein Teil des in Lösung gegangenen Leims durch die in derselben Lösung befindlichen Phlobaphene gefällt wird. Aber auch das Phlobaphenleder scheint bei längerem Lagern wasserbeständiger zu werden, was wiederum vermuten lässt, dass wenigstens ein Teil der Phlobaphene und ihrer Hydrolyseprodukte mit sauren Gruppen von Hautmolekülen in chemische Reaktion treten kann.

Da nun eine möglichst hohe W. B. des loharen Leders anzustreben ist, so muss es die Aufgabe der praktischen Lohgerbung sein, die vorhandenen Phenole nach Kräften auszunützen und das Maximum an aktivem Sauerstoff mit ihnen zu erzeugen. Zu diesem Zweck ist eine Einwirkung des Wassers auf die Phenole unerlässlich, andererseits müssen aber die gebildeten Chinone vor einer weitergehenden, zersetzenden Einwirkung des Wassers geschützt, es muss dafür gesorgt werden, dass der gesamte aktive Sauerstoff nicht mit Wasser, sondern mit Hautmolekülen reagiert. Von den verschiedenen Methoden der Lohgerberei wird entschieden die Grubengerbung der obigen Aufgabe am meisten gerecht. Wasser ist nur in geringer Menge vorhanden, sodass nur ein beschränktes Quantum von Phenolen in Lösung gehen kann, und die entstehenden Chinone finden schon im Status nascendi Hautmoleküle als Acceptoren vor. Gleichzeitig mit den Phenolen gehen auch Phlobaphene in Lösung, aber die Konzentration der Lösung bleibt immer dieselbe. Die Lösung ist immer eine kaltgesättigte, nur in dem Masse, als Chinone durch die Haut zersetzt, und Phlobaphene auf ihr niedergeschlagen werden, geht neuer Gerbstoff in Lösung. Darin liegt ein Schutz der Phenole gegen die zersetzende Einwirkung des Wassers, es liegt darin aber auch ein den Gerbeprozess verzögerndes Moment. Weitere solche Momente sind die niedrige Temperatur, der Abschluss des Lichtes und des Luftsauerstoffs, sowie die Säurebildung aus Nichtgerbstoffen. Jedenfalls machen die vorstehenden Ausführungen die seit langem bekannte Tatsache vollkommen verständlich, dass die Grubengerbung zwar ausgezeichnete Resultate liefert, dass sie aber dazu einer langen Zeit bedarf.

Im Gegensatz zur Grubengerbung ist bei der Brühengerbung der gesamte Gerbstoff schon in wässriger Lösung vorhanden, und es liegt auf der Hand, dass schon bei der Herstellung dieser Lösung ein gewisser Teil der Phenole durch das Wasser zersetzt werden kann, ohne dass der aktive Sauerstoff für die Gerbung nutzbar gemacht worden wäre. Der Verlust wird mit der Extraktionstemperatur steigen, und in der Tat ist ja der Vorteil niedriger Extraktionstemperaturen schon lange bekannt. Auch wenn die Brühen mit Häuten beschickt sind, wird eine Neubildung von Phlobaphenen nicht ganz zu vermeiden sein, weil das Volumen der Gerbstofflösung ungleich grösser ist als dasjenige der Häute, sodass es an der allseitigen Berührung fehlt. Instinktiv sucht man diesem Mangel durch Bewegung (Treib- und Haspelfarben) abzu- helfen, wobei gleichzeitig auch die begünstigende Wirkung des Lichtes und des Luftsauerstoffs ausgenutzt wird. Im Gerbfass fällt diese Mitwirkung weg, dafür ist aber hier das Missverhältnis zwischen dem Volumen der Haut und demjenigen der Gerbbrühe nicht so gross.

(Fortsetzung folgt.)

No. 399.

Collegium.

12. III. 1910.

Ueber die Vorgänge bei der Lederbildung.

What takes place in the formation of Leather. — Ce qui se passe pendant la formation du cuir.

Von Dr. W. FAHRION.

(Fortsetzung.)

Bei der Extraktfabrikation findet eine intensive Einwirkung heissen Wassers auf den Gerbstoff statt, auf der anderen Seite ist aber zu berücksichtigen, dass die betreffenden Polyphenole ungleich beständiger sind als das Hydrochinon, und dass dem modernen Extraktfabrikanten eine Reihe von Hilfsmitteln zur Einschränkung der Zersetzung zur Verfügung stehen. In der Tat habe ich bei einigen regulären Eichen- und Fichtenextrakten nach starker Verdünnung mit Wasser und mehrtägigem Stehen immer eine schwache Jodkaliumreaktion erhalten. Trotzdem ist ausser Zweifel, dass die Forderung, das Maximum an aktivem Sauerstoff aus dem Gerbematerial herauszuholen, bei der heutigen Extraktgerbung vernachlässigt wird, dass letztere vielmehr weitaus überwiegend eine Phlobaphengerbung ist.

Die Verhältnisse der praktischen Lohgerberei lassen sich bei Laboratoriumsversuchen nur ungenügend nachahmen, immerhin bringen auch die nachstehend beschriebenen Versuche eine Bestätigung der obigen Ausführungen. Von einem alkoholischen Eichenrindenauszug wurden je 25 ccm in folgender Weise zur Gerbung von je 1,5 g Hautpulver verwendet.

a) Das Hautpulver wurde mit der alkoholischen Lösung übergossen und unter zeitweiligem Umschütteln 6 Tage damit stehen gelassen.

b) Der Alkohol wurde verdunstet, der Rückstand in 25 ccm kalten Wassers gelöst und das Hautpulver wie oben damit behandelt.

c) Der Alkohol wurde verdunstet, der Rückstand dreimal mit heissem Wasser aufgenommen und auf dem Wasserbad zur Trockene gebracht, schliesslich wieder in 25 ccm Wasser gelöst und weiter wie oben verfahren.

In allen drei Fällen wurde das Hautpulver am Schluss des Versuches erschöpfend mit Alkohol ausgezogen. Folgende Resultate wurden erhalten:

	a	b	c
Farbe des lufttrockenen Produktes . . .	hell fleischrot	braunrot	hellbraun
Gerbstoff aufgenommen:			
in g	0,397	0,330	0,419
in % des gegerbten Pulvers	20,9	18,0	21,8
W. B.	35,8	53,5	51,4

Da beim Versuche a kein aktiver Sauerstoff zur Wirkung kam, so dürfte hier die gesamte W. B. eine scheinbare d. h. lediglich eine Leimgerbstoff-

füllung sein. Die Menge der letzteren beträgt 171 % der aufgenommenen Gerbstoffmenge. Nimmt man dasselbe Verhältnis auch für die beiden anderen Versuche an, so berechnet sich die scheinbare W. B. zu 30,8 und 37,3, und somit die wirkliche W. B. zu 22,7 und 14,1. Der Versuch b steht der rationellen Gerbung am nächsten, beim Versuch c ist die Phlobaphengerbung auf Kosten der Chinongerbung begünstigt, daher die geringere W. B.

Nach den seitherigen Ausführungen ergibt ein Vergleich der Sämisch- und der Lohgerbung folgendes. Bei beiden Gerbearten sind das gerbende Prinzip Peroxyde, welche eine Oxydation der Hautfaser mit nachfolgender Komplexbildung veranlassen. Bei der Sämischgerbung entstehen die Peroxyde aus stark ungesättigten Tranfettsäuren, die saure Reaktion des Gerbemittels und die Mitwirkung des Luftsauerstoffs sind unerlässlich, das Wasser wirkt schädlich und wird daher im Verlauf der Gerbung sukzessive entfernt. Bei der Lohgerbung entstehen die Peroxyde aus Phenolen, ihre Bildung wird durch Alkali begünstigt, Säure wirkt in grösserer Menge schädlich. Auch der Luftsauerstoff wirkt beschleunigend, er ist aber nicht unbedingt notwendig. Wohl aber ist die Mitwirkung des Wassers unerlässlich, und es wird daher erst nach Beendigung des Gerbeprozesses entfernt. Bei beiden Gerbearten werden ausser dem eigentlichen, chemisch wirkenden Gerbstoff noch Substanzen aufgenommen, deren Fällung der wasserentziehenden Kraft der Hautfaser zuzuschreiben ist. Bei der Sämischgerbung sind die erwähnten Substanzen Lactone, ihre Menge ist in der Regel gering, und die Eigenschaften des fertigen Leders werden durch sie kaum beeinflusst. Bei der Lohgerbung sind jene Substanzen als Anhydroderivate der (hydrolysierten) Phlobaphene anzusprechen, ihre Menge ist beträchtlich, und sie sind zur Erzielung eines guten Leders notwendig.

D. Mineralgerbung.

Das mineralgare Leder habe ich seinerzeit definiert als eine salzartige Verbindung, in welcher die Haut vorwiegend als Säure fungiert, indem sie ein Sesquioxyd aufnimmt. Gleichzeitig fungiert sie aber auch als Base, indem sie ausser dem Oxyd auch eine gewisse Menge Säure, welche derjenigen des Oxyds nicht äquivalent zu sein braucht, auf sich niederschlägt. Beim Zweibadchromgerbeprozess wurde eine Oxydation der Hautfaser durch die Chromsäure, beim Einbadverfahren eine wenn auch ungenügende Oxydation durch das Chromoxyd angenommen und daher die Behauptung aufgestellt, dass das Zweibadleder qualitativ dem Einbadleder überlegen sei.

Diese Behauptung kann nicht aufrecht erhalten werden; sind doch gerade umgekehrt eine Reihe von Grossbetrieben vom Zweibad- dauernd zum Einbadverfahren übergegangen. Auch der Einwand Stiasnys, dass die Chromoxydsalze beständiger sind, als die Chromoxydulsalze, und dass daher eine oxydierende Wirkung der ersteren nicht wahrscheinlich ist, muss als berechtigt anerkannt werden, wobei aber einschränkend zu bemerken ist, dass diejenigen Chromoxydsalze, welche für die Chromgerbung in Betracht kommen, in Gegenwart von Wasser keineswegs beständig sind.

Andererseits erblicke ich in dem Befund Stiasnys, dass die Chromgerbung durch Schutzkolloide nicht beeinflusst wird, wiederum ein Moment, das gegen die physikalische Auffassung des Prozesses spricht, während Stiasny allerdings den nächstliegenden Schluss, die Chromgerbung sei keine Kolloid-

fallung, wiederum nicht gezogen hat, sondern auch die betreffenden Chromsalze als „Kolloide mit osmotischem Vermögen“ anspricht.

Auch was Körner⁶²⁾ neuerding zugunsten der physikalischen Auffassung der Chromgerbung vorgebracht hat, scheint mir wenig stichhaltig zu sein. Er hat gefunden, dass die Hautfaser auch kolloidal gelöstes Chromoxyd aufnimmt, ist aber den Beweis dafür schuldig geblieben, dass auf diesem Wege ein brauchbares Leder herstellbar ist. Dies dürfte kaum der Fall sein, wie es ja auch nicht gelungen ist, mit kolloidal gelösten Farbstoffen brauchbare Färbungen zu erzielen. Ausserdem hat Kauschke⁶³⁾ nachgewiesen, dass zur Chromgerbung ausser Chromoxyd eine gewisse Menge Säure unbedingt nötig ist, und dass eine Entgerbung des Chromleders eintritt, wenn man ihm die Säure vollständig entzieht.

Ich habe zunächst einige Versuche über das Zweibadverfahren, bezw. über das Verhalten der Haut gegen Chromsäure angestellt. Letztere ist bekanntlich auch ein Peroxyd, sie wirkt aber, wie das Wasserstoffsuperoxyd, für sich allein nicht gerbend. Wohl aber wird sie von der Haut aufgenommen, bekanntlich färben sich die im ersten Bad mit angesäuerter Bichromatlösung, d. h. mit Chromsäure, behandelten Häute in ihrer ganzen Masse tiefgelb, und diese Färbung ist durch Waschen mit Wasser nicht mehr zu beseitigen. Die Dauer der Einwirkung der Chromsäure ist verschieden, dürfte aber selten über 24 Stunden hinausgehen. Dass in dieser Zeit noch kein Leder gebildet wird, zeigt folgender Versuch. 1 g Hautpulver wurde mit 50 mg Chromsäure imprägniert und 24 Stunden lang liegen gelassen. Bei nunmehrigem, zehnstündigem Erhitzen mit Wasser ging es vollkommen in Lösung, welche auch nach dem Konzentrieren nicht gelatinierte. Lässt man die Chromsäure längere Zeit einwirken, so scheint eine gewisse Menge Leder gebildet zu werden. 2 g Hautpulver wurden mit einer wässrigen Lösung von 0,6 g Chromsäure 24 Stunden stehen gelassen, dann abfiltriert, wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen und 5 Tage an die Luft gelegt. Die W. B. betrug 27,5. Jedenfalls war ein Teil der Chromsäure auf Kosten eines Teils der Hautsubstanz zu Chromoxyd reduziert worden — auch Gelatine reduziert Chromsäure⁶⁴⁾ —, welches dann einen anderen Teil der Haut gerbte, wahrscheinlich in Verbindung mit Chromsäure, so dass das Ganze auf eine Gerbung mit chromsaurem Chromoxyd hinauslaufen dürfte (vgl. Heinzerling¹⁾).

Man kann wiederum vom Standpunkt der chemischen Gerbethorie ruhig zugeben, dass die Chromsäure von der Hautfaser zunächst adsorbiert wird. Aus den nachstehend beschriebenen Versuchen glaube ich aber den Schluss ziehen zu dürfen, dass die Adsorptionsverbindung allmählich in eine chemische Verbindung, in ein Salz übergeht, indem die Chromsäure sich vermöge ihrer sauren Funktion an eine basische Gruppe des Hautmoleküls anlagert. Erst nach Bildung dieses Salzes beginnt alsdann der aktive Sauerstoff der Chromsäure, seine oxydierende Wirkung auszuüben, wie denn auch Manchot⁶⁵⁾ angibt, dass jeder Oxydation mit Chromsäure eine Anlagerung

⁶²⁾ Collegium 1905, 209.

⁶³⁾ Collegium 1907, 363.

⁶⁴⁾ Vgl. Lumière und Seyewetz, Collegium 1905, 377.

⁶⁵⁾ Berl. Berichte 39, 1852 (1906).

der beiden reagierenden Körper vorausgeht, und wie auch bei der Sämischgerbung gezeigt wurde, dass die saure Reaktion des Gerbmittels notwendig und daher wahrscheinlich die erste Phase der Gerbung eine Salzbildung ist.

Zunächst wurde je 1 g Filtrierpapier (durch Schütteln mit Wasser in feine Flocken aufgelöst), kleingeschnittenes Baumwoll-, Seiden- und Wollgarn, sowie Hautpulver mit 25 ccm Wasser gleichmässig gemischt, alsdann 10 ccm einer etwa $\frac{1}{2}\%$ igen Chromsäurelösung zugefügt, tüchtig geschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde filtriert und so lange mit siedendem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat farblos ablief. Filtrierpapier und Baumwolle waren vollständig farblos, die Seide war schwach, die Wolle und das Hautpulver waren stark gelb gefärbt. Der Gehalt an Chromsäure wurde in 10 ccm der ursprünglichen Lösung, sowie in den 5 Filtraten in bekannter Weise jodometrisch ermittelt. Es ergab sich, dass folgende Mengen von Chromsäure verschwunden waren:

Filtrierpapier	1,5 mg
Baumwolle	2,2 „
Seide	14,2 „
Wolle	33,0 „
Hautpulver	33,3 „

Die beiden ersten Zahlen dürften in das Gebiet der Versuchsfehler fallen, sie zeigen in Verbindung mit der Farblosigkeit, dass die stickstofffreie Cellulose so gut wie gar keine Chromsäure aufnimmt. Aus den übrigen Zahlen folgt, dass Hautpulver und Wolle annähernd gleich viel und mehr als das doppelte Quantum Chromsäure aufgenommen haben wie die Seide. Dass die letztere schwächer basisch ist, haben ja auch schon frühere Versuche ergeben.

Als die obigen Versuche mit neutralem Kaliumchromat wiederholt wurden, zeigte sich, dass dieses allen Faserstoffen durch heisses Wasser quantitativ wieder entzogen werden kann. Auch Stiasny⁶⁶⁾ hat gefunden, dass das Hautpulver nur eine minimale Menge Kaliumchromat und von Kaliumbichromat um so mehr aufnimmt, je mehr Salzsäure zugesetzt wurde. Was aber hier aufgenommen wurde, war doch wohl im wesentlichen freie Chromsäure. Auch aus einer nicht angesäuerten Kaliumbichromatlösung nimmt die Haut m. E. in der Hauptsache freie Chromsäure auf, was auch Stiasny bestätigt, wenn er konstatiert, dass die betreffende Lösung nachher auch neutrales Kaliumchromat enthält. Jedenfalls folgt aus den obigen Versuchen, dass zur bleibenden Gelbfärbung bei den Faserstoffen stickstoffhaltige Gruppen, bei der Chromsäure die saure Funktion notwendig ist, beides Momente, die für eine Salzbildung sprechen. Allerdings ist dieses Salz nicht sehr beständig, nimmt man die chromierten Faserstoffe vom Filter und behandelt sie mit grossen Wassermengen, so geht wiederum Chromsäure in Lösung. Eine vollständige Entfärbung ist aber auf diesem Wege nicht zu erzielen, und es darf wohl darauf hingewiesen werden, dass auch andere Verbindungen mit zweifelloser Salznatur, z. B. das Antimonchlorid, durch Wasser zersetzt werden.

Weitere Versuche ergaben, dass bald nach der Salzbildung auch die Oxydation der Hautfaser einsetzt. Zunächst wurde konstatiert, dass sich die

⁶⁶⁾ Collegium 1908, 343.

Chromsäure in wässriger Lösung mit Phenolphthalein als Indicator scharf titrieren lässt. 10 ccm einer Lösung liessen beim Titrieren mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlange 45,4 mg, jodometrisch 45,7 mg CrO_3 finden. Des weiteren zeigten Versuche mit aufgeschlämmtem Filtrierpapier, dass beide Arten der Titration durch indifferente feste Körper nicht beeinflusst werden. Die eigentlichen Versuche wurden alsdann in der Weise angestellt, dass je 1 g Hautpulver mit 25 ccm Wasser und 10 ccm der obigen Chromsäurelösung versetzt und unter zeitweiligem Umschütteln eine bestimmte Zeit stehen gelassen wurde. Als dann wurde ohne Filtration einerseits das Zurückgehen der Säurefunktion, andererseits dasjenige der Peroxydfunktion ermittelt, anfangs in zwei Parallelversuchen, später zeigte sich, dass beide Titrationen kombiniert werden können, indem zuerst Phenolphthalein zugesetzt und auf Rot titriert, alsdann Salzsäure, Jodkalium und Stärkelösung zugefügt und auf Farblos titriert wird. Bei der ersteren Titration war eine geringe Alkalinität zu berücksichtigen, welche das Hautpulver für sich allein der wässrigen Lösung erteilte. Das Titrieren ist in beiden Fällen schwierig, indem nach einiger Zeit die Rotfärbung wieder verschwindet, bezw. die Blaufärbung wieder eintritt. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, wurde die Reaktion dann als beendet angesehen, wenn die Rotfärbung, bezw. die Farblosigkeit, genau 1 Minute standhielt. Auf grosse Genauigkeit war natürlich nicht zu rechnen, immerhin wurden regelmässig für den verschwundenen aktiven Sauerstoff relativ niedrigere Werte erhalten als für die verschwundene Acidität. Ferner zeigten die Versuche, dass die Reaktion zwischen Chromsäure und Hautfaser durch das Licht ganz wesentlich beschleunigt wird.

Dauer des Versuchs		Verschwundene CrO_3	
		als Säure	als Peroxyd
9 Stunden		3,2 mg	2,7 mg
15 „		9,2 „	8,4 „
15 „	(teilweise im direkten Sonnenlicht)	16,4 „	13,4 „
30 „		13,2 „	10,6 „
3 Tage		22,4 „	14,3 „
5 „		29,1 „	21,0 „

Nach den Arbeiten Bambergers kann es kaum zweifelhaft sein, dass auch der aktive Sauerstoff der Chromsäure mit einer stickstoffhaltigen Gruppe des Hautmoleküls in Reaktion tritt. Ein sehr instruktives Beispiel liefert das Anilin in seinem Verhalten gegen Chromsäure. Mischt man berechnete Mengen beider Substanzen in Eisessiglösung, so scheidet sich chromsaures Anilin in gelben Kryställchen ab. Das Salz ist aber sehr unbeständig, schon während der Isolierung und noch mehr beim Lagern färbt es sich grünlichschwarz. Behandelt man es nunmehr mit Wasser, so geht der grössere Teil mit gelber Farbe in Lösung, im Rückstand bleibt ein schwarzes, amorphes Pulver. Das zuerst vollkommen klare, gelbe Filtrat trübt sich bald unter weiterer Abscheidung von Anilinschwarz. Da in diesem Falle nur eine Aminogruppe vorhanden ist, so darf man wohl per Analogie schliessen, dass auch eine und dieselbe basische Gruppe des Hautmoleküls durch die Chromsäure

zuerst neutralisiert und dann oxydiert wird. Jedenfalls ist aus den oben beschriebenen Versuchen zu folgern, dass eine salzartige Verbindung zwischen Haut und Chromsäure möglich ist, dass ihre Bildung aber Zeit erfordert, und dass eine Oxydation der Hautfaser ihr unmittelbar folgt. In der Praxis des Zweibadverfahrens kommt allerdings die Reaktion zwischen Haut und Chromsäure über das Anfangsstadium nicht hinaus, ihre Fortsetzung wird dadurch unterbunden, dass das salzsäurehaltige Reduzierbad etwa schon gebildetes Salz zersetzt und den aktiven Sauerstoff der Chromsäure zerstört. Man benutzt also beim Zweibadverfahren lediglich die beträchtliche osmotische Kraft der Chromsäure, um den Gerbstoff in anderer Form mit der Haut in allgemeine, unmittelbare Berührung zu bringen. Erst durch das Reduzierbad entsteht als eigentlicher Gerbstoff das Chromichlorid. Allerdings entstehen bei der Reduktion auch Nebenprodukte, welche gewisse Komplikationen veranlassen können, im grossen und ganzen ist aber der Gerbeprozess beim Zwei- und Einbadverfahren derselbe, und es genügt daher, das letztere etwas näher zu betrachten.

Als Gerbstoff fungiert fast ausschliesslich Chromisulfat, meist in Form von Chromalaun. Der wässerigen Lösung wird noch Soda zugefügt, wodurch die Gerbung beschleunigt wird, ich habe schon früher gezeigt, dass Hautpulver aus einer mit Soda versetzten Chromalaunlösung in derselben Zeit mehr Substanz aufnimmt, als aus rein wässriger. Wie bei der Lohgerbung ist die Mitwirkung des Wassers notwendig, Stiasny hat gezeigt, dass eine alkoholische Lösung von Chromichlorid nicht gerbt. Aber auch die blosse Gegenwart des Wassers genügt nicht, Stiasny hat weiter gezeigt, dass das Hexaharnstoffchromchlorid, $[\text{Cr}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6]\text{Cl}_3$, auch in wässriger Lösung nicht gerbt. Es ist vielmehr, wiederum wie bei der Lohgerbung, eine chemische Einwirkung des Wassers auf das Gerbmittel notwendig: während die wässrige Lösung des Hexaharnstoffchromchlorids neutral reagiert, reagiert diejenige des Chromisulfats stark sauer. Die Ursache ist bekanntermassen eine hydrolytische Spaltung des neutralen Salzes in freie Schwefelsäure und basisches Salz. Durch den Zusatz von Soda wird ein Teil der abgespaltenen Säure neutralisiert und daher die weitere Spaltung begünstigt. Stiasny erklärt dies wiederum im physikalischen Sinne: durch die Hydrolyse wird das gelöste Chromsalz kolloidaler und daher leichter auf die Hautfaser niedergeschlagen. Man kann aber a priori die obigen Tatsachen auch vom rein chemischen Standpunkt aus erklären, wenn man berücksichtigt, dass bei der Hydrolyse der Chromisalze freie Hydroxylgruppen entstehen und wenn man annimmt, dass diese Hydroxylgruppen für den Gerbeprozess notwendig sind. Für diese Annahme dürften auch die nachstehend beschriebenen Versuche sprechen, zu denen ein als „Chromium sulfuricum“ von Merck bezogenes Salz benutzt wurde. Es bestand aus dünnen, glänzenden, grünen Blättchen und war in Wasser mit tiefgrüner Farbe vollkommen löslich.

Je 1 g Baumwolle, Seide, Wolle (alle drei kleingeschnitten und mit Wasser ausgekocht), sowie Hautpulver wurden mit 50 ccm einer Lösung des obigen Chromisulfates — 50 g im Liter — übergossen und unter zeitweiligem Schütteln 6 Tage lang stehen gelassen. Hierauf wurde durch Leinwand filtriert, abgepresst, der Rückstand noch zweimal mit überschüssigem, kaltem Wasser geschüttelt und wiederum filtriert und abgepresst. In der lufttrockenen Substanz

wurden Wasser und Asche bestimmt und der Aschengehalt auf die Trockensubstanz umgerechnet. Folgende Werte wurden gefunden:

	Vor der Gerbung	Nach der Gerbung
Baumwolle	0,38%	0,62%
Seide	Spur	1,11%
Wolle	0,40%	0,77%
Hauptpulver	0,23%	7,75%

Die Mehraufnahme seitens der Haut ist eine ganz auffallende, sie wurde aber durch einen Kontrollversuch bestätigt, welcher 7,55% Asche ergab. Wie ist diese Mehraufnahme vom physikalischen Standpunkte aus zu erklären? Die Oberflächenwirkung ist bei den anderen Faserstoffen eine ebenso grosse oder wahrscheinlich noch grössere als beim Hauptpulver, und wenn der Stickstoffgehalt des letzteren die Adsorption katalytisch beschleunigt, warum tut dies derjenige der Wolle nicht?

Wie die Haut unter den Faserstoffen, nimmt auch das Chromoxyd unter den Sesquioxiden eine Ausnahmestellung ein. Dies zeigen die folgende Versuche, welche viel später und mit einem anderen Hauptpulver ausgeführt wurden als die oben beschriebenen.

In 100 ccm Wasser wurden 5 g Chromisulfat, bzw. die äquivalenten Mengen Ferrisulfat und Aluminiumsulfat gelöst und mit diesen Lösungen je 2 g Hauptpulver unter zeitweiligem Umschütteln 6 Tage lang behandelt. Hierauf wurde wie oben durch Leinwand filtriert, abgepresst und zweimal mit Wasser gewaschen. Die Trockensubstanz ergab 9,23 bzw. 2,71 bzw. 1,02% Asche. Der Unterschied im Verhalten des Chromi- und des Ferrisalzes dürfte direkt gegen die Annahme einer Kolloidfällung sprechen, denn Stiasny gibt selbst an, dass das Ferrisalz in wässriger Lösung vollkommen hydrolysiert und somit viel kolloidaler ist als das Chromisalz, trotzdem wird von letzterem mehr aufgenommen. Andererseits gibt allerdings Stiasny auch an, dass das Ferrisalz viel weniger osmotische Kraft besitzt als das Chromisalz, und man kann sich von der Richtigkeit dieser Angabe leicht überzeugen, wenn man vergleichende Gerbeversuche mit Hautstücken und mit wässrigen Lösungen von Ferri- bzw. Chromisulfat ausführt. Vorgenommene Querschnitte zeigen augenscheinlich, dass die blaue bzw. grüne Chromlösung die Haut schon vollständig durchdrungen hat, wenn die gelbe Eisenlösung noch kaum unter die Oberfläche gelangt ist⁶⁷⁾. Beim Hauptpulver fällt aber dieser Umstand sicher nicht so stark ins Gewicht, dass er die grosse Differenz erklären könnte.

Jedenfalls muss aus den obigen Versuchen geschlossen werden, dass bei der Chromgerbung sowohl eine spezifische Eigenschaft der Haut, als auch eine solche der Chromsalze beteiligt ist. Für die Haut kann nur ihr Vermögen der katalytischen Wasserabspaltung in Betracht kommen, und wenn man fragt, durch welche Eigenschaft sich die Chromsalze von den Ferri- und Aluminiumsalzen auszeichnen, so wird die Antwort lauten: durch eine grosse Neigung zur Komplexbildung. Es ist nachgewiesen, dass das Chromisulfat beim Uebergang der violetten in die grüne Modification sein Molekulargewicht

⁶⁷⁾ An diesem Missstand dürfte die von Knapp mit so vieler Mühe propagierte Eisengerbung in letzter Linie gescheitert sein.

erhöht. Stiasny vermutet, dass diese Erhöhung auf Polymerisationsvorgängen beruht, angesichts der freien Hydroxylgruppen erscheint mir die Annahme einer Kondensation näher zu liegen. Auch mit der Tatsache, dass die grüne Lösung bei längerem Stehen in der Kälte wieder violett wird, dürfte die letztere Annahme besser im Einklang stehen.

Eine nachträgliche Analyse des grünen Chromisulfats ergab, dass schon dieses ein komplexes Salz ist. Ob die wässrige Lösung zuerst mit Ammoniak und dann mit Chlorbarium (+ Salzsäure) gefällt wurde oder umgekehrt, machte nur wenig aus, es wurde im Mittel aus mehreren Bestimmungen gefunden:

Gewichtsverlust bei 110°	15,5%
Cr ₂ O ₃	31,3%
SO ₃	33,9%
	<hr/> 80,7%
berechnet für Cr ₂ (SO ₄) ₃ + 4 H ₂ O : H ₂ O	15,5%
Cr ₂ O ₃	32,8%
SO ₃	51,7%
	<hr/> 100,0%

Das Manko kann nur Schwefelsäure sein, wenn der Ammoniakniederschlag nicht gegläht, sondern nur bei 110° getrocknet wurde, betrug seine Menge 49,00% des Salzes. Somit ist infolge Komplexbildung etwa 1/3 der gesamten Schwefelsäure durch Chlorbarium nicht mehr fällbar. Noch wichtiger für die Theorie der Chromgerbung ist die Tatsache, dass das bei 110° getrocknete Chromisulfat in kaltem Wasser vollkommen unlöslich ist und erst nach mehrstündigem Kochen mit Wasser in Lösung geht, während beim Ferri- und Aluminiumsulfat die Wasserlöslichkeit durch das Trocknen bei 110° kaum geändert wird. Das bei 110° verdunstende Wasser vermag aber die Haut schon bei gewöhnlicher Temperatur abzuspalten, und es dürfte somit dasselbe wasserfreie und schwerlösliche Salz sein, welches das Hautpulver aus der grünen Lösung auf sich niederschlägt.

Um den Verhältnissen der Praxis näher zu kommen, wurden weitere Gerbeversuche mit einer Lösung von 10 g Chromalaun und 1 g Soda in 150 ccm Wasser ausgeführt. Es ist viel über die Natur des Salzes gestritten worden, welches beim Einbadverfahren die eigentliche Gerbung zu Wege bringt. Ich habe schon früher darauf hingewiesen, dass die Versuchsbedingungen von Einfluss sind, und Stiasny hat gezeigt, dass je nach der Gerbedauer ein saures, neutrales oder basisches Salz aufgenommen werden kann, indem die Haut zuerst relativ mehr Säure, später relativ mehr Chromoxyd bindet. Stiasny hat weiter gezeigt, dass die Konzentration der Gerbeflüssigkeit eine Rolle spielt. Während die Haut aus verdünnten Lösungen von neutralem und basischem Chromisulfat nach Erreichung eines gewissen Gleichgewichtszustandes ein Salz von der ungefähren Zusammensetzung Cr(OH)SO₄, bezw. von der Basizität Cr:SO₄ = 52:96 aufnimmt, wird aus einer konzentrierteren Lösung von neutralem Chromisulfat auch ein annähernd neutrales Salz aufgenommen. In Uebereinstimmung mit dieser Angabe habe ich gefunden, dass sogar aus der oben erwähnten Gerbeflüssigkeit mit der Basizität Cr:SO₄ = 52:99 neutrales Chromisulfat aufgenommen wird.

(Schluss folgt.)

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 400.

Collegium.

19. III. 1910.

Ueber die Vorgänge bei der Lederbildung.

What takes place in the formation of Leather. — Ce qui se passe pendant la formation du cuir.

Von Dr. W. FAHRION.

(Schluss.)

5 g Hauptpulver wurden unter zeitweiligem Umschütteln 6 Tage lang in 150 ccm der Gerbflüssigkeit belassen, dann durch Leinwand filtriert, abgepresst und zweimal mit einem Ueberschuss kalten Wassers gewaschen. Das lufttrocken gewordene Pulver wurde bei 105° getrocknet, dann mit alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad bis zur völligen Vertreibung des Alkohols erwärmt, der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen, filtriert und das erste Filtrat mit Ammoniak, das zweite mit Chlorbarium gefällt. Die Trockensubstanz enthielt 4,17% Cr_2O_3 und 6,63% SO_3 , die Basizität des gefällten Salzes war also $\text{Cr} : \text{SO}_4 = 52 : 146$, d. h. es war annähernd neutrales Chromisulfat, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, gefällt worden.

Aber die Heisswasserprobe zeigte, dass durch die blosse Fällung dieses Salzes noch kein richtiges Leder entsteht, sie ergab nur die W. B. 2,4. Nun ist bekannt, dass in der Praxis des Einbadverfahrens die Entsäuerung des primär entstandenen Chromleders unentbehrlich ist. Es wurde daher auch der Rest des chromierten Hauptpulvers, etwa 2 g, einer Entsäuerung in der Weise unterzogen, dass es mit einer Lösung von 0,25 g Borax in 30 ccm Wasser über Nacht stehen gelassen und dann mit Wasser gründlich gewaschen wurde. Das entsäuerte Pulver ergab die hohe W. B. 93,3 und enthielt in der Trockensubstanz 4,30% Cr_2O_3 und 2,75% SO_3 . Die Basizität des auf der Haut zurückgebliebenen Chromsalzes war somit $\text{Cr} : \text{SO}_4 = 52 : 58$, also noch wesentlich niedriger als bei dem Salz $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$. Ob zufällig, bei dem obigen Versuch das Optimum getroffen wurde, mag dahingestellt bleiben, wahrscheinlich kann auch bei dem Maximum an W. B. die Basizität des Chromisalzes innerhalb gewisser Grenzen variieren. Jedenfalls ist durch die Heisswasserprobe bestätigt dass neutrales Chromisulfat nicht gerbt, dass vielmehr zur Chromgerbung ein stark basisches Salz, oder mit anderen Worten freie Hydroxylgruppen nötig sind.

Dass die Hydroxylgruppen der basischen Chromisalze sehr reaktionsfähig sind, scheint mir die grosse Neigung der letzteren zur Komplexbildung zu beweisen, ferner spricht die Existenz des Hexaharnstoffchlorids, dafür, dass an jener Komplexbildung sich auch amphotere stickstoffhaltige Substanzen beteiligen können. Zu dieser Klasse von Substanzen gehört aber auch die tierische Haut. Dass sie mit dem gefällten basischen Chromisulfat in chemische Reaktion tritt, wird auch durch die Notwendigkeit der Entsäuerung wahrscheinlich gemacht. Durch die letztere wird Schwefelsäure entfernt, welche durch Wasser allein nicht zu beseitigen ist, also mit basischen Gruppen der Haut chemisch verbunden war. Diese basischen Gruppen werden

durch die Entsäuerung frei, dass sie aber frei bleiben, ist angesichts der hohen W. B. des entsäuerten Chromleders sehr unwahrscheinlich, viel mehr dürften sie, wie bei den übrigen Gerbearten chemisch verändert bzw. fixiert werden. Eine Oxydation durch aktiven Sauerstoff, wie sie bei der Sämisch- und Chinongerbung stattfindet, ist ausgeschlossen, nicht ausgeschlossen ist dagegen eine Kondensation wie bei der Aldehydgerbung. Aus der Formel des Hexaharnstoffchromchlorids, $[\text{Cr}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6]\text{Cl}_2$, ist allerdings eine stattgehabte Kondensation nicht ersichtlich, immerhin haben Werner und Kalkmann⁶⁹⁾ die Vermutung ausgesprochen, dass bei der Entstehung des Hexaharnstoffchromchlorids auch Sauerstoffatome mitgewirkt haben. Allerdings dachten sie dabei an dasjenige des Harnstoffs, da aber die obige Komplexverbindung aus einer wässerigen, also hydrolysierten Lösung des Chromichlorids dargestellt wird, so ist auch eine Mitwirkung von an Chrom gebundenen Sauerstoffatomen, welche in Form von Wasser austreten, zum mindesten nicht ausgeschlossen.

Ein genau wie oben dargestelltes chromgares Hautpulver wurde in derselben Weise wie sämischgares (s. früher) auf sein Verhalten gegen Chinon geprüft, mit folgenden Resultaten:

	Verbrauch an Thiosulfat, ccm	Verschwundener O, mg
Blinder Versuch	17,93	—
Hautpulver	11,26	5,1
Chromgares Hautpulver	18,10	—
Dasselbe, entsäuert	3,90	10,5

Dass das nicht entsäuerte Produkt sogar die Zersetzung des Chinons etwas verzögert, während das entsäuerte mehr als doppelt soviel Chinon zersetzt als unbehandeltes Hautpulver, ist zweifellos auf unwesentliche, saure bzw. basische Bestandteile zurückzuführen. Das entsäuerte Hautpulver, dessen W. B. 85,0 betrug, wurde in derselben Weise wie das sämischgare, mit Salzsäure behandelt. Die W. B. war dadurch auf 93,0 gestiegen — vermutlich war diesmal die Entsäuerung mit Borax zu weit gegangen — und die Chinonreaktion wesentlich vermindert:

	Verbrauch an Thio- sulfat, ccm	Ver- schwun- dener O, mg
Blinder Versuch	17,4	—
Hautpulver	12,4	3,8
Chromgares Hautpulver, entsäuert und mit HCl behandelt	16,7	0,5

Dass die tierische Haut auch in der Form von Leder noch die Eigenschaft der katalytischen Wasserabspaltung besitzt, wurde schon früher erwähnt und es ist daher nicht zu verwundern, dass chromgares Leder fähig ist, auch noch andere Anhydroderivate auf sich niederzuschlagen. Nach J. T. Wood⁶⁹⁾ nimmt stark chromierte Gelatine noch ebensoviel Tannin auf als unchromierte, nach Wood und Holmes⁷⁰⁾ dagegen ist das Maximum der Tanninaufnahme

⁶⁹⁾ Chem. Zentralbl. 1902, II, 426.

⁷⁰⁾ Collegium 1908, 269.

⁷¹⁾ Collegium 1906, 303.

bei chromiertem Hautpulver geringer als bei unchromiertem. In Uebereinstimmung mit der letzteren Angabe habe ich gefunden, dass die Fähigkeit der Haut zur katalytischen Wasserabspaltung durch jede Art von Gerbung immerhin geschwächt wird. Ich habe die Versuche in umgekehrter Richtung angestellt wie Wood, indem neben Hautpulver verschiedene Ledersorten mit dem schon früher erwähnten grünen Chromisulfat behandelt wurden. Sämisch- und aldehydgares Hautpulver wurden in bekannter Weise dargestellt, eine weitere Portion Hautpulver wurde mit demselben Gewicht Tannin in wässriger Lösung 6 Tage lang behandelt, und schliesslich wurde noch ein Stück lohbares Vacheleder feingeraspelt. Um etwaige wasserlösliche Substanzen zu entfernen, wurden alle 4 Proben zunächst 6 Tage lang in reines Wasser gelegt, gewaschen und an der Luft getrocknet. Hierauf wurde je 1 g in der schon früher beschriebenen Weise mit 50 cem Chromisulfatlösung behandelt. Die erhaltenen Resultate folgen nachstehend.

	W. B. des unchromierten Hautpulvers	Farbe des chromierten Hautpulvers	Aschengehalt der Trocken- substanz
Hautpulver	—	tief grünblau	7,70 %
Sämischgares Hautpulver	89,6	schmutzig gelb	6,89 %
Aldehydgares Hautpulver	62,0	hell grünblau	7,14 %
Tanningares Hautpulver	48,8	schmutzig grünblau	3,09 %
Lohgares Leder	57,9	schmutzig grüngrau	3,14 %

Beim sämisch- und aldehydgaren Leder kann der geringe Gerbstoffgehalt vernachlässigt werden, beim tannin- und loharen Leder ist dagegen zu berücksichtigen, dass die Trockensubstanz nur zu etwa 60 % aus Haut besteht. Aber auch, wenn man dies in Betracht zieht, ist die Aufnahmefähigkeit für das Chromsalz in allen Fällen vermindert worden.

Auf Grund der seitherigen Ausführungen wird sich über die Einbadchromgerbung folgendes sagen lassen. Die Mitwirkung des Wassers ist unentbehrlich. Die Fällung des Chromsalzes ist kein chemischer Prozess, sie ist aber auch keine Kolloidfällung. Vielmehr kommt sie in der Weise zustande, dass die Haut aus dem in Lösung befindlichen basischen Chromisalz katalytisch Wasser abspaltet und das so entstandene, in Wasser schwer lösliche Anhydrid auf sich niederschlägt. Ausserdem nimmt sie auch freie Säure auf, welche sie wahrscheinlich schon beim Lagern wieder teilweise abspaltet, doch ist es vorteilhaft, jene Säure zum grösseren Teil durch schwache Alkalien zu beseitigen. Der Entsäuerung folgt alsdann eine chemische Reaktion zwischen einem Teil des gefällten Anhydrids und Hautmolekülen. Die Reaktion ist aufzufassen als eine durch Kondensationsprozesse veranlasste Komplexbildung.

Die Verhältnisse der praktischen Alaungerbung lassen sich durch Hautpulversuche schwer nachahmen, weil in der Regel die nassen Häute direkt mit festem Alaun und Kochsalz eingerieben werden. Es ist bekannt, dass das frisch bereitete, alaungare Leder durch überschüssiges Wasser so gut wie vollständig entgerbt wird. Dasselbe ist aber, wie oben gezeigt wurde, auch bei frischem Chromleder nicht ausgeschlossen, solange das gefällte Chromisulfat neutral ist. Es ist weiter bekannt, dass das alaungare Leder beim

Lagern, wenn auch nur langsam, wasserbeständiger wird. Reimer¹⁾ hat gezeigt, dass die Haut aus einer Alaunlösung nur neutrales oder basisches Aluminiumsulfat aufnimmt, das Kaliumsulfat aber zurücklässt. Schliesslich meint Körner¹⁾, dass das Kochsalz lediglich durch seine wasserentziehende Kraft die Gerbung beschleunigt. Alle diese Momente stehen im Einklang mit der Annahme, dass die Alaungerbung ein völliges Analogon der Chromgerbung ist, und dass die weniger günstigen Resultate der ersteren lediglich auf die geringere Neigung der Aluminiumsalze zur Hydrolyse und Komplexbildung zurückzuführen sind.

Zusammenfassung.

Wie immer bei derartigen Untersuchungen haben sich auch im Verlaufe der vorliegenden stets neue, der Aufklärung bedürftige Gesichtspunkte ergeben. Auch am Schlusse derselben sind noch viele Fragen offen, und die Erforschung der Gerbevorgänge vom chemischen Standpunkt aus steckt noch in den Anfängen. Auf Grund des bis jetzt vorliegenden experimentellen Materials habe ich mir die folgende Anschauung gebildet.

Physikalische Eigenschaften der tierischen Haut.

Wie alle Körper mit grosser Oberfläche vermag auch die Haut Kolloide zu absorbieren, ohne dass deren chemische Natur irgendwie verändert würde. Ausserdem zeichnet sich aber die Haut vor allen anderen Faserstoffen durch ihr Vermögen der katalytischen Wasserabspaltung aus, sie ist fähig, gewisse sauerstoffhaltige Körper, auch gelöste, in Anhydroderivate überzuführen. Im letzteren Falle sind die Anhydroderivate häufig in dem betreffenden Lösungsmittel schwer löslich, oder unlöslich, so dass sie sich unmittelbar nach ihrer Entstehung auf die Hautfaser niederschlagen.

Chemische Eigenschaften der tierischen Haut.

Die Haut ist ein hochmolekularer, amphoterer Körper, sie enthält stickstoffhaltige, basische Gruppen und saure Hydroxylgruppen. Die ersteren sind die reaktionsfähigeren, so dass die Haut vorwiegend alkalisch reagiert. Ihre Alkalinität ist — auf gleiche Gewichtsmengen bezogen — ungefähr ebenso stark wie diejenige der Wolle und mehr als doppelt so stark wie diejenige der Seide. Die basischen Gruppen sind die Ursache für die Unbeständigkeit der tierischen Haut, sie bilden die Angriffspunkte für die Fäulnisbakterien bei Gegenwart von kaltem Wasser und für das heisse Wasser bei der Leimbildung. Auf Grund der basischen Atomgruppen vermag die Haut mit Säuren Salze zu bilden und mit sauerstoffhaltigen Substanzen ähnliche Oxydations- und Kondensationsprozesse einzugehen wie die übrigen Aminokörper. Auch die sauren Atomgruppen können mit sauerstoffhaltigen Substanzen, wie Säureanhydriden, Lactonen usw. unter Wasseraustritt in Reaktion treten.

Gerbmaterial und Gerbstoff.

Man hat zu unterscheiden zwischen dem Gerbmaterial, dem primären und dem sekundären oder eigentlichen Gerbstoff. Das Gerbmaterial enthält neben dem primären Gerbstoff noch andere Substanzen, welche entweder lediglich als Ballast aufzufassen sind oder den Gerbprozess in irgendeiner Richtung beeinflussen können, ohne für denselben von wesentlicher Bedeutung zu sein. Der primäre Gerbstoff kann auch der eigentliche sein, in verschiedenen Fällen wird er aber zunächst, entweder durch den Luftsauerstoff oder durch

das als Lösungsmittel dienende Wasser in den eigentlichen (sekundären) Gerbstoff umgewandelt, und erst dieser reagiert mit der Haut.

Physikalische Eigenschaften der Gerbstoffe.

Der eigentliche Gerbstoff darf kein Kolloid sein, weil er sonst nicht ins Innere der Haut eindringen, sondern dieselbe höchstens oberflächlich angerben kann. Formaldehyd und Chinon sind Krystalloide und trotzdem hervorragende Gerbstoffe. Was aber die (oxydierte) Haut aus ihren Lösungen aufnimmt, ist nicht mehr Formaldehyd oder Chinon, sondern im ersteren Fall die Methylengruppe, im letzteren Falle aufgespaltenes Chinon. Die Behauptung Knapps, dass jeder Gerbstoff „in der Form, in welcher er von der Haut aufgenommen wird“, amorph sein müsse, kann man daher auch heute noch gelten lassen.

Chemische Eigenschaften der Gerbstoffe.

Wenn auch die eigentlichen Gerbstoffe in ihrer chemischen Natur sehr verschieden sind, so zeigen sie doch ein gemeinsames Merkmal: sie enthalten sämtlich reaktionsfähigen Sauerstoff, d. h. Sauerstoffatome, welche gern mit Wasserstoffatomen anderer Verbindungen Wasser bilden. In einigen Fällen sind die betreffenden Sauerstoffatome aktiv, und daher die Gerbstoffe richtige Oxydationsmittel.

Definition des Leders.

Leder ist tierische Haut, welche beim Einlegen in Wasser und nachherigen Auftrocknen nicht hart und bleichig wird, sondern weich und geschmeidig bleibt, welche bei Gegenwart von kaltem Wasser nicht fault und beim Kochen mit Wasser keinen Leim liefert.

Wesen der Gerbung.

Die echte Gerbung ist in der Hauptsache ein chemischer Prozess. Auf rein physikalischem Wege, z. B. durch Adsorption eines Kolloids, geht die Haut niemals in Leder über. Andererseits sind aber einleitende physikalische Prozesse, wie Capillarattraktion, Diffusion, Adsorption unentbehrlich, weil die Poren der Haut sehr eng und daher die inneren Hautmoleküle zunächst mit dem Gerbstoff, auch mit dem gelösten, gar nicht in Berührung sind und daher auch nicht mit ihm chemisch reagieren können. Aus demselben Grunde erfordert der Gerbeprozess Zeit, und spielen sich die physikalischen und chemischen Vorgänge nebeneinander ab; die äusseren Hautpartien können schon den physikalischen und chemischen Teil der Gerbung hinter sich haben, während die inneren noch vollkommen intakt sind. Die Gerbung wird immer schwieriger, je mehr sie sich ihrem Ende nähert, deshalb ist sie in der Praxis wohl auch niemals eine vollständige, auch ein technisch einwandfreies Leder kann noch eine gewisse Menge ungegerbter Hauttheile enthalten. Der chemische Teil der Gerbung besteht in einer durch Kondensationsprozesse veranlassten Komplexbildung. Zu dem austretenden Wasser liefert die Haut den Wasserstoff, der Gerbstoff den Sauerstoff.

Pseudogerbung.

Ausser den echten existiert auch eine Pseudogerbung. Sie ist zwar auch kein rein physikalischer Vorgang, aber die chemische Natur der Haut wird dabei nicht verändert. Vielmehr wirkt letztere nur katalytisch, als

wasserentziehendes Mittel, indem sie den Pseudogerbstoff in amorphe Anhydro-derivate umwandelt und letztere auf sich niederschlägt. Erfolgt der Niederschlag aus wässriger Lösung, wie bei der Tannin- und Phlobaphengerbung, so ist der Prozess umkehrbar, indem bei intensiver Einwirkung von reinem Wasser der auf der Haut abgelagerte sekundäre Pseudogerbstoff in den primären zurückverwandelt wird und wieder in Lösung geht. Dabei bleibt unveränderte, in Leim überführbare Haut zurück, sodass derartige Pseudoleder der oben gegebenen Definition nicht entspricht. Erfolgt die Pseudogerbung aus alkoholischer Lösung oder ohne Lösungsmittel, wie bei der die Sämischerbung begleitenden Lactongerbung, so kann der Niederschlag in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich sein und so fest auf der Hautfaser haften, dass er beim Kochen mit Wasser die Geschwindigkeit der Leimbildung beeinträchtigt. Aber auch derartige Pseudoleder wird der obigen Definition nicht gerecht, indem es nach dem Einlegen in Wasser und nachherigem Auftrocknen hart und bleichig erscheint. Infolge einer nachträglichen chemischen Reaktion zwischen der Haut und dem gefällten Pseudogerbstoff kann die Pseudogerbung ganz oder teilweise in eine echte Gerbung übergehen, wie beim Chromleder.

Die einzelnen Gerbearten.

Das Gerbmateriale für die Sämischerbung ist ein saurer Dorschlebertran, der primäre Gerbstoff eine stark ungesättigte Fettsäure, der sekundäre ein Peroxyd dieser Fettsäure. Die Mitwirkung der Luft ist notwendig, das Licht wirkt beschleunigend. Neben der eigentlichen findet in geringerem oder grösserem Massstab eine Pseudogerbung statt, die aber auf das fertige Produkt ohne wesentlichen Einfluss ist. Der primäre Pseudogerbstoff besteht aus Oxyssäuren, entstanden durch Umlagerung überschüssiger Peroxyde, der sekundäre aus Lactonen.

Bei der Aldehydgerbung fungiert der Formaldehyd gleichzeitig als primärer und als eigentlicher Gerbstoff. Als Lösungsmittel dient in der Praxis Wasser, doch sind auch andere Lösungsmittel verwendbar. Luft und Licht scheinen ohne wesentlichen Einfluss zu sein, eine Pseudogerbung findet nicht statt.

Bei der vegetabilischen Gerbung dienen als Gerbmateriale Rinden, Hölzer, Blätter usw. Die Zahl der Ballaststoffe wird durch die Anwendung des Wassers als Lösungsmittel eingeschränkt, neben den Gerbstoffen gehen Kohlenhydrate und Körper unbekannter Natur in Lösung. Der Gerbeprozess setzt sich aus einer echten und aus einer Pseudogerbung zusammen, die letztere wiegt vor. Der primäre Gerbstoff besteht aus o- oder p-Polyphenolen, der sekundäre aus Chinonen, der primäre Pseudogerbstoff aus Phlobaphenen. Für beide Gerbearten ist die Mitwirkung des Wassers notwendig, Luft und Licht begünstigen die echte Gerbung beträchtlich.

Die Mineralgerbung ist in ihrem ersten Stadium eine Pseudogerbung. Als primäre Gerbstoffe fungieren neutrale, als sekundäre basische Salze von Sesquioxiden, die Mitwirkung des Wassers ist daher unerlässlich, wogegen Luft und Licht ohne Einfluss sind. Kochsalz und Kaliumsulfat sind wahrscheinlich nicht lediglich als Ballaststoffe aufzufassen, sie dürften vielmehr die Wasserabspaltung aus dem hydrolytisch gespaltenen Salz beschleunigen. Die Pseudogerbung geht allmählich in eine echte Gerbung über, bei der Chromgerbung ungleich rascher als bei der Alaungerbung.

Extracts from Auszüge aus anderen Extraits
other Journals: Zeitschriften: d'autres journaux:

Lederbeschwerungsmittel.

W. Eitner. („Der Gerber“ No. 848, XXXVI. Jahrg. Wien, 1. Jan. 1910.)

Von den verschiedenen in der Lederindustrie angewendeten Beschwerungsmitteln gehören die Produkte, die aus der Stärke (Kartoffelstärke) für diesen Zweck bereitet werden, zu den gebräuchlichsten. Bei der Behandlung von Stärke mit sehr verdünnter Schwefelsäure und gleichzeitiger Erwärmung bis zu bestimmten Temperaturgraden entstehen der Reihe nach aus ihr verschiedene Produkte und zwar zuerst lösliche Stärke (Amidulin), beim weiteren Kochen Dextrin, alsdann unter Wasseraufnahme Maltosezucker und schliesslich Dextrosezucker, endlich der eigentliche Stärkezucker. Das Endprodukt, welches als Stärkezucker angesprochen wird, ist nie ein einheitliches reines Produkt, sondern setzt sich in variablen Verhältnissen aus den beiden genannten Zuckerarten und Dextrin zusammen. Die mittlere Zusammensetzung des in der Lederindustrie verwendeten festen Traubenzuckers ist: 20% Wasser, 55% Zucker und 25% Dextrin. Die beiden Zuckerarten Dextrose und Maltose, sind krystallisierbar, aus welchem Grund das Produkt schon bei Wassergehalten von 30% starr und fest wird. Der Stärkezucker löst sich warm schon in der gleichen Gewichtsmenge Wasser auf und hat als krystallisierbarer Körper die für die Zwecke der Lederimprägnierung wichtige Eigenschaft, dass er leicht in das Leder einzieht. Es erfolgt das Einziehen in das Leder um so besser, je reicher an wirklichem Zucker, insbesondere an Dextrose, das Produkt war, wohingegen jene Zucker, welche höhere Prozentsätze an Dextrin enthalten und sich deshalb schmieriger anfühlen, schwieriger eindringen und eine klebrige Fleischseite hinterlassen. Dieser Lichtseite des Stärkezuckers, der leichten Eindringbarkeit und demzufolge einer sehr einfachen Manipulation mit demselben, steht eine gewichtige Schattenseite gegenüber. Der Stärkezucker zieht leicht und viel Wasser an, wodurch die mit ihm behandelten Leder auf feuchtem Lager oder schon in feuchter Luft weich werden, mitunter dunkle Flecken bekommen, leicht schimmeln und einen eigentümlichen Geruch verbreiten, welcher aus Zersetzungsvorgängen resultiert. Man ging deshalb mehr zur Verwendung von Stärkesyrup, der Glykose über. Diese ist ein Produkt der Stärkeverarbeitung, bei welchem die Verzuckerung weniger weit fortgeschritten ist; sie enthält deshalb weniger Zucker, dafür mehr Dextrin. Die Zusammensetzung der Glykose des Handels ist ebenso wie die des Stärkezuckers variabel und im Mittel: 19,5% Wasser, 39,5% Zucker, 42,0% Dextrin. Durch das Zurückgehen des Zuckergehaltes und Ansteigen des Dextringehaltes büsst die Glykose viel von der Fähigkeit des Zuckers, leicht in das Leder eindringen zu können, ein, dagegen ist das damit imprägnierte Leder weniger empfindlich gegen feuchtes Lagern und dessen Folgen. Das Eindringungsvermögen der Glykose in das Leder wird erhöht durch einen Zusatz von Mineralstoffen, die gleichfalls als Lederbeschwerungsmittel dienen können. Es sind dies die billigen, leicht und in feinen Formen (Nadeln) krystallisierbaren Salze, und zwar das Bittersalz (Schwefelsaure Magnesia), das Glaubersalz (Schwefelsaures Natron) und das Chlorbaryum. Durch diese Zusätze an Salzen wird dem imprägnierten Leder die allzugrosse Steifheit und damit verbunden eine grosse Brüchigkeit, welche gut ausgetrocknetes Leder nach purer

Glykose erhält, benommen, andererseits wird dadurch das Anziehen von Feuchtigkeit und das damit verbundene Weichwerden des Leders verringert. Die genannten Salze werden wohl auch für sich allein zur Beschwerung benutzt, doch erlauben sie nur eine bescheidene Anwendung, da sie, wenn in grösseren Mengen in das Leder gebracht, zu grösseren Krystallen anschliessen und aus dem Leder ausschlagen, was in Verbindung mit Glykose nicht vorkommt. Man hat auch versucht, den Baryt des Chlorbaryums in unlösliche und nicht ausschlagende Form zu bringen, indem die mit Chlorbaryum behandelten Leder mit einer Lösung von Natriumsulfat (Glaubersalz) noch behandelt wurden, wodurch unlösliches Baryumsulfat als weisser Körper, der als solcher im Lederschnitt sichtbar wird, und Kochsalz entsteht. Letzteres krystallisiert, schlägt also leicht aus und zieht ausserdem in feuchter Luft Wasser an, wodurch das Leder weich wird. Von den weiteren Produkten der Stärkeverarbeitung, welche Aufnahme in der Lederappretur fanden, bespricht Verfasser noch jenes, welches unter dem Namen Brillantine bei uns in neuerer Zeit geläufig wurde. Dieses ist ein Stärkeprodukt, bei dessen Herstellung mit der Verzuckerung so weit zurückgehalten wurde, dass dabei nur sehr wenig Zucker, dagegen nur Uebergangsprodukte in grösster Menge entstehen. Ihre mittlere Zusammensetzung ist folgende: 23,7% Wasser, 5,3% Maltosezucker, 62,4% Dextrin, 8,6% gelöste Stärke (Amidulin). Da Brillantine sehr wenig Zucker enthält, dringt ihre Lösung von selbst fast gar nicht in das Leder ein, wobei auch eine Mischung mit Salzen nicht den gleichen Erfolg hat, wie bei der Glykose. Das Einbringen von Brillantine in das Leder wird daher am besten auf mechanischem Wege durch Walken in einer Art Gerbfass zustande gebracht. Das Leder wird durch dieses Appreturmittel sehr steif und kann sogar brüchig werden, wenn viel davon imprägniert wurde; gegen Feuchtigkeit ist es beständig. Da alle die besprochenen Stärkeabkömmlinge durch eine Behandlung der Stärke mit verdünnter Schwefelsäure erzeugt werden, so wird oft die Befürchtung gehegt, dass dieselben Schwefelsäure enthalten können, auf deren mögliches Vorhandensein eine Brüchigkeit des Leders gewälzt wird. Wenn obige Produkte richtig hergestellt werden, ist in ihnen keine freie Schwefelsäure enthalten, da diese im Verlauf des Prozesses mit Kalk neutralisiert wird. In den für Gerbereizwecke hergestellten Glykosen findet sich zuweilen doch freie Schwefelsäure, in der Regel aber nicht in solchen Mengen, welche dem Leder schädlich werden könnten. Dieses Brüchigwerden imprägnierten Leders rührt fast immer von zu grossen Mengen eingebrachter Glykose oder Brillantine her, und nicht von den eventuellen Gehalten an freier Schwefelsäure. In neuerer Zeit wurde als Bleich- und Beschwerungsmittel ein Präparat folgender Zusammensetzung angeboten: 50% Glykose, 16% Glaubersalz, 16% doppelschwefelsaures Natron, 8% Kastanienextrakt und 10% Wasser. Das Bleichmittel ist hierin das doppelschwefelsaure Natron, welches wohl aufhellend wirkt, aber in dieser grossen Menge schon sehr schädlich für das Leder ist. Ein anderes Lederbeschwerungspräparat, welches jetzt in den Handel kommt und den Namen „Solin“ führt, besteht aus 56% Brillantine, 15% Chlorbaryum, 5% geblasenen Tran, womit Brillantine gut abgemischt, dann der Lösung von 15% Chlorbaryum in 24% Wasser nach und nach zugeführt wird. Auch diese letztangeführten Mittel gehen nicht von selbst in das Leder, sondern müssen im Fasse eingewalkt werden.

R. L.

No. 401.

Collegium.

26. III. 1910.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Am 1. März d. J. verschied im 59. Lebensjahre unser langjähriges Mitglied

Geh. Regierungsrat Dr. C. Counciler,

Professor für Chemie, Mineralogie und Geologie an der Kgl. Forstakademie zu Hannöversisch-Münden. (Died: Prof. Dr. C. Counciler. — Décédé: M. le Prof. Dr. C. Counciler.)

The amount of skin substance dissolved in Fellmongers' Collecting Limes.¹⁾

Der Betrag an Hautsubstanz, der in den Sammelbüchern der Fellhändler gelöst vorhanden ist. — La teneur en substance de peau qui se trouve dans les pelins collectifs des marchands de peaux.

By J. T. Wood and S. R. TROTMAN.

In the Leather Trades' Review, of June 9, 1909, (see also Collegium 1909, pg. 258) Mr. Seymour-Jones drew attention to various causes of looseness in sheep skins. By „looseness“ is meant that condition of the skin fibres in which, instead of being compact and close like a piece of felt, they are loosely united like the texture of a blanket. In a short introduction the editor remarks: — „It is not too much to say, perhaps, that the matter of sheep pelt improvement is almost of national importance, for the demand existing to-day for high grade sheep pelts can hardly be met, whilst, on the other hand, common stock can hardly find a purchaser at remunerative prices.“

Amongst the causes of looseness, a prominent place is given to the loss of skin substance caused by the condition of the lime liquor in which the pelts are collected in fellmongers' yards before being sent in to the leather dresser or tanner. The common practice is to throw the fellmongered pelts into an old lime, which is claimed to be a weak one. Some yards clean the lime-pits out after each lot of pelts and others after a few lots have been through, others every six or twelve months, and in one case they never

¹⁾ Reprint, kindly sent by the authors, from the Journal of the Society of Chemical Industry, December 31, 1909. No. 24, Vol. XXVIII.

remember cleaning out the limes, but they were freshened up from time to time. Here we have cases — and they are but too numerous — where fellmongers, not through carelessness, but through want of knowledge, keep the old limes for storing up the pelts pending sale.

Lime alone is capable of dissolving the interfibrillar substance of the skin, but in its fresh condition it will not attack the actual skin fibres. Out of each lot of pelts the lime dissolves a certain quantity of the interfibrillar substance, and this affords nutriment for bacteria, with which the pulled pelts are swarming. This bacterial lime is now capable of attacking the fibres of the skin, and thus taking out valuable substance, which should be made into leather. A new lime is antiseptic, and if pelts, after pulling, are washed in clean water and put into such a lime, they are practically sterilised for the time being, and will keep intact until the lime has dissolved out sufficient skin substance to act as nutriment for bacteria. It is these bacteria which produce the ammonia compounds, and which effect the solution of the skin substance.

The presence of dissolved skin substance in the limes may be demonstrated by placing 50 c. c. of the filtered lime liquor in a 100 c. c. cylinder, adding 10 c. c. of glacial acetic acid, and filling up to 100 c. c. with a saturated solution of common salt; the dissolved skin will be precipitated and float to the top. This method has been proposed by Gordon Parker and others, and has been in practical use in the tan-yard for many years.

In the Trent Bridge Laboratory, we have used hydrochloric acid in excess, and saturated the solution with salt. In this way somewhat more skin substance is precipitated than by the method mentioned by Seymour-Jones („Leather Trades Review“, June 9, 1909) in which the solution is made only slightly acid, and not completely saturated with salt. In the article referred to the number of c. c. occupied by the skin in the tube after standing for one hour are termed „degrees“, and for works use this is a convenient way of expressing it.

At Trent Bridge Works, Nottingham, we have made a number of analyses of fellmongers' collecting limes, and by permission of Sir John Turney, we are able to give the results of these analyses. The limes were obtained from districts as far separated as Scotland and Cornwall, and thus represent a fair sample of the condition of fellmongers' limes in this country.

The following are the details of the analytical methods employed. The liquors were filtered through a thick plug of cotton wool for analysis. The total alkalinity was determined by titrating 10 c. c. of the filtered lime liquor with $N/10$ hydrochloric acid, using phenolphthalein as indicator. A portion of the filtered liquor was boiled in a Kjeldahl apparatus, the expelled ammonia being collected in excess of decinormal acid and titrated (see foot note). The residue in the flask was titrated with phenolphthalein and decinormal acid, the acid used being calculated to lime. Soda, if present, was of course included in this figure, but there was in no case reason to suspect its presence.

The dissolved hide substance was obtained from the total nitrogen by multiplying by the factor 5.62. In determining the total nitrogen, the liquor was first acidified and concentrated, the ammonia already present being assumed

to be derived from hide substance. This is undoubtedly the case, since the degradation of the skin under the influence of putrefactive bacteria rapidly passes the peptone stage with the production of amines and ammonia. A dilute solution of gelatin free from ammonia when incubated with a drop of lime liquor gave reactions for ammonia in three days.

The following is a further analysis of lime liquor 17¹⁾ in which the nitrogen has been differentiated: —

Percentage of nitrogen present as hide substance	35.5
Percentage of nitrogen present as ammonia and bodies capable of yielding ammonia when boiled with alkali	21.4
Percentage of nitrogen present as peptone	43.1

The nitrogen as albumose or hide substance after the first stage of hydrolysis was determined by precipitation with zinc sulphate. Ammonia and ammonia-yielding compounds were obtained by direct distillation, and the difference between the sum of these and the total nitrogen was assumed to be peptone nitrogen.

The results on the table are of interest, as we believe they show for the first time in what a bad condition many of these limes are. In general, the older the lime the more skin substance it contains in solution, but the factors of temperature and quantity of skins put through cause this to vary. If it can impress upon fellmongers, and those who have to deal with pelts, what waste is going on in this direction, it may be pointed out that an amount of skin substance equal to a good pelt, weighing 7 lb., is dissolved in every 20 litres (about two buckets) of sample No. 4. For the mean of all the limes examined, such a pelt is contained in every 63 litres of liquor. The minimum shows one pelt in 300 litres (sample 8), but this is practically dirty water through which the skins have been drawn.

As to the nature of the skin substance dissolved in the limes, Van Lier (see J. Soc. Chem. Ind. 1909, 1150) has shown that the true interfibrillar substance of skin is totally extracted by means of weak lime solution (about 0.7 grm. of lime per litre) in from 8 to 28 days, according to the nature of the skin (eight days for cow and horse; 28 days for calf), but this is for quite fresh lime solution renewed every 24 hours. The alkalinity of such a solution is 2.25 c. c. *N*/1 per 100 c. c. In the limes shown in the table it will be seen that the alkalinity in one case reached 12.8 c. c. In addition to this excessive alkalinity, a microscopical examination shows the presence of numerous bacteria in these limes, which undoubtedly attack the actual fibre of the skin, and take out substance which should be made into leather.

In a paper entitled „Recent progress of tanning as a chemical industry“ (J. Soc. Chem. Ind. Nov. 30, 1903, pg. 1274 and Collegium 1903, pg. 345) one of us has already suggested that the role of bacteria in the liming process ought to be studied in our research laboratories in the same way that the bacteria in tan liquors, bates, and drenches have been investigated by An-

¹⁾ The more accurate method of estimating ammonia in lime liquors of Procter & McCandlish (J. Soc. Chem. Ind. 1906, pg. 254, and Collegium 1906, pg. 270), was not used, as we considered the distillation method sufficiently accurate for works control.

dreasch, Becker, and Wood. The various species growing in the liquors should be isolated and their life history and action on skin worked out. In such a way the process of liming as carried out in practice would be thoroughly illuminated.

Analysis of fellmongers' limes, used for collecting sheep pelts
(grms. per 100 c. c.)

No of analysis	Lime (CaO) in solution	Alkalinity as c. c. normal acid per 100 c. c.	Ammonia	Total nitrogen by Kjeldahl's method	Dissolved hide substance
1	0.030	6.08	0.039	0.230	1.292
2	0.100	6.80	0.022	0.148	0.832
3	0.034	6.40	0.065	0.165	0.971
4	0.061	12.80	0.090	0.600	3.370
5	0.039	6.56	0.033	0.224	1.260
6	0.076	6.04	0.025	0.126	0.708
7	0.112	5.32	0.035	0.161	0.905
8	0.088	3.88	0.008	0.023	0.129
9	0.039	4.90	0.023	0.187	1.050
10	0.072	10.60	0.041	0.196	1.102
11	0.117	8.84	0.038	0.406	2.280
12	0.090	4.20	0.014	0.134	0.753
13	0.109	5.90	0.028	0.117	0.657
14	0.103	6.00	0.031	0.157	0.882
15	0.086	6.06	0.026	0.098	0.550
16*	0.091	4.50	0.022	0.126	0.710
17*	0.100	8.40	0.029	0.168	0.940
18*	0.100	5.10	0.021	0.096	0.539
19*	0.140	7.12	0.036	0.168	0.944
Min. . .	0.030	3.88	0.008	0.023	0.129
Max. . .	0.140	12.80	0.090	0.600	3.370
Mean . .	0.083	6.50	0.033	0.185	1.043

Approximately 0.2 per cent. of nitrogen corresponding to 1.12 per cent. of skin substance is equivalent to 76 of Seymour-Jones' degrees, so that when the skin substance passes this amount it is no longer possible to distinguish between the limes, as the whole tube is filled with a mass of separated skin.

In conclusion, we recommend the following limits for a lime in which pelts are collected: — Lime in solution not to be less than 0.1 grm. of CaO per 100 c. c. The alkalinity should not exceed 6 c. c. N/1 per 100 c. c. To

*) Nos. 16 and 19 are collecting pits for linings. Nos. 17 and 18 are the spent pits from pelts limed for splitting.

attain this standard the pelts would require to be well washed in clean water after pulling, and the lime pit cleaned out and renewed after two lots of pelts have been put through.

We would suggest that the Fellmongers' Association might advise fellmongers gratis as to these conditions, the ascertainment of which is of a very simple character.

Ueber Beschädigungen der Häute durch unsachgemässe Konservierung und durch Verwendung ungeeigneter Denaturierungsmittel für das Häutesalz.¹⁾

The damage caused to hides by the use of unsuitable Preserving Agents used for denaturing of salt. — Sur l'endommagement des peaux par une conservation irrationnelle et par l'emploi de moyens de dénaturation du sel non appropriés.

Von Professor Dr. JOHANNES PAESSLER.

• Mitteilungen aus der Deutschen Versuchs-Anstalt für Lederindustrie zu Freiberg i. Sa.

In der Fachpresse sind in der letzten Zeit wiederholt Aufsätze erschienen, die sich mit den Beschädigungen der Rohhäute und Rohfelle durch Verwendung ungeeigneter Denaturierungsmittel für das Häutesalz oder durch sonstige Ursachen, die man selbst nicht kannte, befassten. Ich erinnere hierbei namentlich an folgende Aufsätze: „Salzflecke in Kalbsfellen infolge alaunhaltigen Salzes in No. 282 der „Lederindustrie“ sowohl, wie in No. 94 des „Ledermarkt“, „Zur Salzfrage“ in No. 291 der „Lederindustrie“, „Denaturiertes Salz“ in No. 644 und 645 des „Gerber“, „Wertverlust durch beschädigte Häute und Verbesserung des Häuteabzuges“ in den No. 268 bis 270 der „Lederindustrie“. Aus diesen Aufsätzen geht die grosse Wichtigkeit dieser Frage für die Lederindustrie hervor. Da in den erwähnten Veröffentlichungen Gutachten, die die Versuchsanstalt in diesen Angelegenheiten abgegeben hat, aufgeführt sind und da sie sich selbst damit eingehend beschäftigt hat, so möchte ich mich zu diesem Gegenstand äussern und die im Laufe der letzten Jahre in dieser Beziehung gemachten Beobachtungen und die hierbei gesammelten Erfahrungen in dem folgenden Fachaufsatz niederlegen.

In meiner Tätigkeit an der Versuchsanstalt habe ich fast alltäglich Gelegenheit, fehlerhafte Leder eingesandt zu erhalten, bei denen die Ursache der Fehler festgestellt werden soll und bei denen zu einem grossen Teile die Fehler, wie die nähere Prüfung ergibt, auf eine zu späte oder unsachgemässe Konservierung der rohen Häute und Felle zurückzuführen sind. Durch eine derartige falsche Behandlung büsst das aus solchem Hautmaterial hergestellte Leder bedeutend an Wert ein, denn seine Verwendbarkeit wird hierdurch wesentlich beeinträchtigt, besonders wenn es sich um Lederarten handelt, bei denen es in erster Linie auf ein schönes Aussehen und darauf ankommt, dass sie nicht die geringsten Beschädigungen zeigen, wie namentlich bei den Luxusledern, deren Verwendung in den letzten Jahren ganz beträchtlich zugenommen

¹⁾ Nach gütigst vom Verfasser eingesandtem Sonderabdruck aus der Leder-technischen Rundschau, technische Beilage zu „Die Lederindustrie“, 52. Jahrg. 1909.

hat. Durch solche Wertverminderungen, die sich bei einiger Sachkenntnis und bei gutem Willen zum allergrössten Teile vermeiden lassen, erleidet das Nationalvermögen grossen Schaden weswegen wir mit allen Mitteln auf eine Verhütung der Fehler bedacht sein sollen.

Ich bespreche zunächst diejenigen Fehler, die die Folgen einer zu späten oder unsachgemässen Konservierung der Rohhäute und Rohfelle sind, und muss zu diesem Zwecke erst einige allgemeine Bemerkungen vorausschicken. Die Rohhaut gehört zu den fäulnisfähigsten Stoffen, die wir kennen, und geht infolgedessen sehr leicht in Fäulnis über, wenn wir sie nicht durch geeignete Behandlung — durch Trocknen, durch Salzen oder durch Behandlung mit einem anderen Konservierungsmittel — davor schützen. Die allerersten Fäulniserscheinungen brauchen sich keineswegs durch Auftreten eines Fäulnisgeruches oder dem Auge dadurch bemerkbar zu machen, dass die Rohhaut unansehnlich wird und ein missfarbiges Aussehen annimmt. Die ersten Erscheinungen der beginnenden Fäulnis sind an dem Rohhautmaterial überhaupt nicht wahrzunehmen, weswegen ihre Gefährlichkeit meist vollständig übersehen wird; oft sind sie an der Blösse zu sehen, zuweilen aber auch an dieser noch nicht, wohl aber an dem fertigen Leder, besonders auf der Narbenseite, und zwar fehlt in solchen Fällen der dem Leder eigentümliche Glanz; die Narbenseite zeigt an den betreffenden Stellen ein eigenartiges mattes, glanzloses Aussehen, was z. B. bei Sohlleder nicht störend wirkt, jedoch bei solchen Ledern, bei denen man auf ein schönes Aussehen grossen Wert legt, wie z. B. bei farbigen Ledern.

(Schluss folgt.)

**Extracts from
other Journals:**

**Auszüge aus anderen
Zeitschriften:**

**Extraits
d'autres journaux:**

Kann man den Gewichtsverlust, der durch die Reinmachearbeit entsteht, wieder ersetzen?

Von Franz Neuroth. („Der Gerber“ No. 849, XXXVI. Jahrg. 15. Jan. 1910.)

Von allen den Schwierigkeiten, mit welchen der Gerber bei der Umwandlung von Haut in Leder zu kämpfen hat, ist sicher der Verlust an Hautsubstanz einer der grössten. Schlechtes Rendement bei vegetabilisch gegerbtem Leder und leere, lockere Ware bei Chromleder sind die Hauptnachteile desselben. Doch gibt es auch andere kleinere Schäden, die alle auf die gleiche Ursache zurückzuführen sind. Es genügt, dem Fachmann die nur zu gut bekannte Tatsache in Erinnerung zu rufen, dass beim Weichen und Aeschern, also bei den Reinmacharbeiten, ein Teil der Hautsubstanz verloren gehen muss. Es wäre nun von grossem Wert, wenn man diese Einbusse bei späterer Behandlung durch irgend ein Verfahren, am besten auf natürlichem Wege wieder ersetzen könnte. Wenn wir von dem wichtigen Standpunkte ausgehen, dass das Verlorengegangene Hautsubstanz, also Leim, Gelatine, Eiweisskörper etc. ist, so ergibt sich von selbst der natürliche Weg mit diesen Substanzen mechanisch den Verlust zu ersetzen. Diese Idee ist nicht neu. Darauf hieselnde Versuche, wurden schon mehrmals gemacht. So hat Professor Knapp schon im Jahre 1892 die Blösse mit Blut und Eisensalzen behandelt und dem Blut gerbende Wirkung zugeschrieben. Es hat aber auch Herr Regierungsrat

Wilhelm Eitner das Leder bei Chrom- und Eisengerbung mit Topfen (Quark) während der Zurichtung behandelt, wobei der Topfen (Kasein) als Füllsubstanz dient. Während aber diese, sowie die andern bekannt gewordenen Verfahren, den Ersatz während oder nach der Gerbung einzuführen versuchen, strebt Verfasser danach, der Haut schon vor der Gerbung diese Ersatzstoffe zuzuführen und verwendet als solche Leim, Gelatine, Blut, Albumin usw. Bei allen Versuchen wurde immer Blut mit verwendet, weil dann das Fortschreiten des Eindringens der Füllstoffe in die Haut an der Färbung des Schnittes leichter beobachtet werden kann. Es wurden Versuche mit einem Kalbfell, das halbiert wurde, wie folgt ausgeführt: Es wurde die Hälfte wie gewöhnlich rein gemacht und gebeizt, dann aber die linke Hälfte mehrere Stunden in eine Blut- und Leimlösung gelegt, bis der Schnitt zeigte, dass die Blösse vollkommen von diesen Lösungen durchdrungen war. Dann wurden sämtliche Blössen wieder zusammen behandelt. Schon im Pickel konnte man sehen, dass die linke, mit Blut und Leim behandelte Hälfte, bedeutend voller und kräftiger war als die rechte. Dann wurden alle Hälften nach dem üblichen Zweibad- oder Reduktionsverfahren ausgegerbt. Die mit Blut behandelte Hälfte behielt ihr volles Aussehen und den Griff auch beim ersten Bade bei, verändert aber die Farbe von rot auf bräunlichrot, was wohl auf die teilweise Reduktion des Kaliumbichromats zurückzuführen ist, während die rechte, nicht mit Blut und Leim behandelte Hälfte, das gewöhnliche Aussehen des ersten Bades aufwies und verfallen war. Voller und lederfester Griff erhielten sich auch im zweiten Bade und bei der Zurichtung, was auf eine reichliche Aufnahme des Füllstoffes zurückzuführen ist. Hingegen war die rechte und mit Blut nicht behandelte Hälfte leer und locker. Doch sei nochmals ausdrücklich erwähnt, dass sämtliche Hälften in Gerbung und Zurichtung ganz gleich behandelt wurden. Nachdem alle Hälften fertig gestellt waren, ergab die Abwage im Mittel: Mit Blut und Leim behandelte Hälfte = 210 gr, ohne Blut und Leim = 155 gr, somit jene mit Blut und Leim behandelte Hälfte um 55 gr, d. h. um 35,48% mehr, als die ohne Blut und Leim behandelte. Aus diesen Zahlen ist deutlich ersichtlich, um wie viel voller und lederhafter die mit Blut und Leim behandelten Hälften ausgefallen sind. Bei weiteren Versuchen mit vegetabilischen Gerbstoffen hat Verfasser auch ganz gute Resultate erzielt; doch sind dieselben noch nicht so weit gediehen, um sie bekannt zu geben. Aus den oben beschriebenen Versuchen geht als zweifellos hervor, dass der grosse Feind unserer Industrie, das abfällige Leder, mit Blut und Leim wirksam bekämpft werden kann. Die Haut wird durch diese organischen Substanzen dort wo sie abfällig ist genährt und nimmt diese Nahrung um so begieriger auf, je mehr sie ihr Bedürfnis ist, im Abfall also mehr als im Kern. Dieses System ist für die beiden grossen Arten der Gerbung anwendbar, für vegetabilische sowohl wie für Chromgerbung. Vegetabilisch gegerbtes Leder, welches nach dem Gewicht verkauft wird, wird im Rendement bedeutend besser ausfallen, es wird also unmittelbar auf der Wage die Fruchtbarkeit dieser Ideen zeigen, das nach Mass verkaufte Chromleder hingegen wird an Qualität auf diese Weise gewinnen, da es bedeutend griffiger also voller wird und dadurch der uns früher von der Natur gegebene also unabwendbar scheinende Uebelstand, dass ein Leder leer ist, bekämpfbar erscheint.

R. L.

Le blanc de baleine.

Par M. C. Branderhost. (Annales des Falsifications, Décembre 1909.)

L'auteur donne les constantes suivantes du blanc de baleine:

Densité à 15°	0,946
Indice acide	1 à 2
Indice de saponification	128
Indice d'iode	6,7
Matières non saponifiables	49%

Il ajoute également que le blanc de baleine fond à 44°, se solidifie entre 43 et 49° et qu'il est soluble dans 50 parties d'alcool à 90° bouillant.

P. K.

Procédé de blanchiment des graisses, huiles grasses, cires, acides gras etc.

(Revue de Chimie Industrielle, Février 1910.)

Ce procédé, breveté en Allemagne, (No. 214937) consiste à soumettre les huiles, graisses et corps gras en général, à l'action des peroxydes organiques, à la température d'environ 100°. Pour certaines huiles ou graisses le blanchiment est complet, tandis que pour d'autres il se produit simplement un affaiblissement de la coloration.

Dans certains cas on ajoute au peroxyde un autre agent de purification, en général une lessive alcaline. La quantité de peroxyde à employer varie avec le corps gras à traiter et la décoloration que l'on désire obtenir. Généralement on emploie des quantités qui varient de 0,1 à 0,2%.

Voici la façon de procéder pour cette décoloration: On dissout le peroxyde organique dans l'huile ou dans la graisse; dans le cas de la graisse il faut avoir soin de la faire fondre au préalable et l'on chauffe jusqu'à 100—110°. Comme peroxyde on peut employer le peroxyde d'acétyle, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde d'acétone etc. ainsi que tous les produits obtenus par l'oxydation de combinaisons organiques par le tetroxyde d'azote.

Comme exemple on cite le suivant:

1000 kgs d'huile de palme rouge sont fondus dans un vase à double fond et chauffés à 100° puis on ajoute peu à peu en agitant 2 kgs de peroxyde de benzoyle. Il se fait une rapide dissolution du produit et la coloration s'affaiblit; on maintient le chauffage jusqu'à ce que la coloration rouge primitive soit devenue jaune clair.

P. K.

Vernis pour cuirs.

(Revue de Chimie Industrielle, Février 1910.)

Voici une formule de produit pour le vernissage des cuirs: 100 parties de gomme laque, 25 parties de gomme Sandaraque, 25 parties de térébenthine de Venise, 25 parties de colophane blonde, 20 parties d'huile de ricin, 15 parties de nigrosine à l'alcool et 790 parties d'alcool. Les résines et matières colorantes sont placées dans une cuve à agitateur et mélangées avec l'alcool jusqu'à dissolution complète, on met ensuite en flacon.

P. K.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 402.

Collegium.

2. IV. 1910.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Meeting of the British Section at Leeds.

A Meeting of the British Section was held at The Leeds University on Saturday, March 12th. The following Members and Associates were present.

Messrs. J. T. Wood, President, in the Chair. Procter, J. A. Craven, Munro-Payne, Stiasny, Alfred Seymour-Jones, W. B. Hill, O'Brien, K. Campbell, W. Towse, Panniker, Blyth, Wilkinson, Arnold Seymour-Jones, Carter, Chadwick, S. M. Campbell, Swale, Morrison, Bateson, Law, Turnbull, Brumwell, Howroyd, F. A. Blockey.

The following visitors were also present:

Messrs. J. Leven, E. T. Thornton, B. M. Das, M. Ismail, G. D. Callender, J. S. Dobson, P. R. Barker, W. James, H. Oldroyd, and M. A. Rashid.

Mr. Wood opened the proceedings by thanking the British Section for the honour conveyed to him by his election as President of the Section.

Letters of regret were read from Dr. J. Gordon Parker and Mr. Trotman, at their inability to be present at the Meeting, and in the absence of the Hon. Sec. the Minutes were read by Professor Procter, who drew attention to the error in Collegium p. 395, 1909, that the British Section should meet at Nottingham in February 1910, whereas at the London meeting it was decided to meet at Leeds.

Professor Procter then read a paper on „A New Standard Method of Colour Measurement in Extracts“. The apparatus used was a „Schmidt & Haensch“ Colorimeter in which it was possible to vary the depth of liquid, and also the combination of glasses. The glasses are selected so as to give ten Lovibond units in red and yellow combined, this may contain any varying proportion of red and yellow from 9y plus 1r to 9r plus 1y. The calculation is made to grams per litre of extract required to produce the standard colour in a depth of 1 cm. Professor Procter suggested that the meeting should recommend the method for consideration at the Paris Conference. Mr. Wood, who had used the Schmidt & Haensch Colorimeter found, in his Laboratory, that one could almost estimate the amount of tannin by the amount of colour present.

It was proposed by Mr. Wood and seconded by Mr. Alfred Seymour-Jones that the method be proposed to the Paris Conference, and should be further considered at the next British Meeting.

A paper on the colorimetric estimation of chrome in one bath liquor was read by Mr. J. T. Wood and Mr. D. J. Law. Two bath

liquors could not be easily matched owing to the presence of reduced chrome in the solution which would not give a perfectly yellow solution. This method, was found very satisfactory for control of liquors.

Suggestions were asked for the Agenda of Paris Conference. Dr. Turnbull proposed that the „Vacuum Drying Oven form of drying tanning residues should be compulsory in cases of reference, and suggested that residues should be dried for three hours in the vacuum and then weighed, this weight being taken as final.“ An interesting discussion on this point then took place in which most of the members present took part.

The Paper on Leather Analysis was not read owing to the absence of Dr. Parker.

Dr. Stiasny then read a paper on dissolved hide-substance in old limes. He first gave an improvement on the formaldehyde method and then referred to his latest efforts to obtain a more differentiated knowledge of the splitting up product of hide in old limes. In the discussion which followed, Mr. Munro-Payne drew the attention to some work he did 15 years ago, on this subject.

A vote of thanks to the Chair, concluded the proceedings.

J. T. Wood,
President Brit. Section.

Dr. J. Gordon Parker,
Hon. Sec.

Ueber Beschädigungen der Häute durch unsachgemässe Konservierung und durch Verwendung ungeeigneter Denaturierungsmittel für das Häutesalz.

The damage caused to hides by the use of unsuitable Preserving Agents used for denaturing of salt. — Sur l'endommagement des peaux par une conservation irrationnelle et par l'emploi de moyens de dénaturation du sel non appropriés.

Von Professor Dr. JOHANNES PAESSLER.

Mitteilungen aus der Deutschen Versuchs-Anstalt für Lederindustrie zu Freiberg i. Sa.

(Schluss.)

In vielen Fällen bleibt es nicht bei diesen geringen Veränderungen, sondern die Fäulniserscheinungen greifen weiter um sich und rufen dann tiefergehende Zersetzungen der Hautsubstanz und damit bedeutende Schädigungen der Haut hervor. Es würde zu weit führen, wenn ich alle diese Schäden ausführlich beschreiben würde. Es genügt, wenn ich auf die schädlichen Folgen auch der allerersten Fäulniserscheinungen ausdrücklich hinweise. Es muss also im Interesse der Erhaltung der guten Beschaffenheit der Rohhaut das Hauptaugenmerk darauf gerichtet werden, dass der Eintritt der geringsten Fäulnisvorgänge vollständig vermieden wird, und dies lässt sich dadurch erreichen, dass die rohen Häute und Felle sofort nach der Tötung der Tiere abgezogen und dann unverzüglich in vollständig sachgemässer Weise konserviert werden. Es ist zu verwerfen, dass, wie es mitunter bei

Kalb-, Schaf- und Ziegenfellen geschieht, diese noch tagelang an den geschlachteten Tieren verbleiben und erst dann konserviert werden, wenn die Tiere vom Fleischer verpfundet sind. Während dieser Zeit, besonders bei warmer Witterung, können an den Fellen infolge beginnender Fäulnis bedeutende Veränderungen und damit Entwertungen stattfinden. Es ist ferner nicht richtig, wenn die abgezogenen Häute und Felle einige Zeit, mitunter mehrere Tage, liegen bleiben und erst dann getrocknet oder gesalzen werden, nachdem eine grössere Anzahl sich angesammelt hat. Durch ein solches unsachgemässes Vorgehen erleiden die Häute, namentlich während der warmen Jahreszeit, ganz bedeutende Schädigungen. Jede Haut und jedes Fell sollte nach dem Abziehen und nach dem Abkühlen, auch im Winter, sofort konserviert werden, um den Beginn von Fäulniserscheinungen auszuschliessen.

Mit einer sofortigen Konservierung ist jedoch keineswegs alles getan, sondern diese Behandlung muss auch sachgemäss vorgenommen werden, damit alsdann keine weiteren Schädigungen auftreten können. Es sei hierbei vor allen Dingen auf die Gefahr hingewiesen, die in dem Vorhandensein des den Häuten von der Schlachtung anhaftenden Blutes liegt. Das Blut ist noch fäulnisfähig wie die Hautsubstanz und wohl der fäulnisfähigste Stoff, den wir überhaupt kennen. Geht das Blut in Fäulnis über, so überträgt sich dies sehr leicht auf die Haut und ruft dann an dieser die erwähnten Schädigungen hervor. Es muss deswegen schon bei der Schlachtung des Tieres und bei dem Abziehen der Haut grosser Wert darauf gelegt werden, dass diese so wenig wie möglich durch Blut besudelt wird. Es lässt sich dies auch tatsächlich durchführen, und zwar so, wie es in vielen sachgemäss geleiteten Schlachthäusern, leider aber nicht überall, der Fall ist. Ich meine das „Abziehen der Häute in den Korb“, wobei die abgezogene Haut nicht in dem auf dem Fussboden befindlichen Blut herumgezogen wird. Es muss das Hauptaugenmerk darauf gerichtet werden, dass die Narbenseite möglichst nicht durch Blut verunreinigt wird. Ich habe in der Sammlung der Versuchsanstalt eine grössere Anzahl von fehlerhaften Ledern, deren Fehler auf eine starke Verunreinigung der rohen Haut mit Blut und auf dessen Fäulnis an der Haut zurückzuführen sind. Ferner empfiehlt es sich, die Häute und Felle von anhaftendem Kot und sonstigen Unreinigkeiten zu befreien, denn diese enthalten Fäulniserreger in grosser Menge und führen infolgedessen schneller dazu, dass das Hautmaterial durch Fäulnis Schaden erleidet. Das Richtigste würde sein, dass die Schlachttiere vor ihrer Tötung gründlich gereinigt werden, um alle derartige Stoffe zu entfernen. Diese Forderung dürfte wohl vorläufig noch ein frommer Wunsch bleiben. Es würde eine solche Massregel zweifellos im Interesse der Erhaltung einer guten Beschaffenheit des Hautmaterials liegen. Leider nimmt man beim Schlachten der Tiere zu wenig Rücksicht auf die spätere Verwendung der Häute und Felle, was zu beträchtlichen Wertsvermindierungen führt.

Die rohen Häute und Felle sollen, wie erwähnt, nach dem sachgemässen Abziehen und nach dem Abkühlen in einwandfreier und sachgemässer Weise konserviert werden. Die Konservierung erfolgt entweder durch Trocknen oder durch Salzen. Das Trocknen ist so auszuführen, dass während dieser Behandlung jede Fäulniserscheinung vermieden wird. Zu diesem Zwecke soll das Hautmaterial möglichst rasch, jedoch nicht bei hoher Temperatur getrocknet werden. Hohe Temperatur, z. B. Trocknen in unmittelbarer Sonnenhitze oder

in zu grosser Nähe von stark erhitzten Heizkörpern, ist sogar zu vermeiden, weil dies den Eintritt der Fäulnis begünstigt und ferner dadurch ein zu starkes Austrocknen stattfindet, so dass solche Häute sich nur schwierig wieder erweichen lassen. Das Trocknen bei zu hoher Temperatur kann auch zur Folge haben, dass in den stärkeren Teilen der Haut nur die äusseren Teile trocknen und die inneren feucht bleiben, so dass diese später infolge von Fäulnis Veränderung erfahren, die sich nach der Gerbung am fertigen Leder in Gestalt des sogen. „Spaltens“ bemerkbar machen. Beim Trocknen der Häute ist in erster Linie dafür Sorge tragen, dass ein reichlicher Luftwechsel stattfindet, damit die feuchte Luft weggeführt und durch trockenere Luft ersetzt wird, die von neuem Feuchtigkeit aufnehmen kann. Es ist auch empfehlenswert, das Hautmaterial vor der Trocknung mit einem Antiseptikum zu behandeln, damit es während der Trocknung vor Fäulnis geschützt ist. Zu diesem Zwecke würde sich ein schwaches Salzen der Fleischseite oder ein Bestreichen der Fleischseite mit der verdünnten Lösung eines anderen Antiseptikums eignen, wie z. B. Karbolsäure, Kreolin, Lysol (diese in einer Verdünnung von 1:500), Sublimat (in einer Verdünnung von 1:2000; es darf jedoch nicht übersehen werden, dass man es hier mit einem starken Gift zu tun hat). Vor der Verwendung von Formalin, das sich sonst als ausgezeichnetes Antiseptikum bewährt, ist zu warnen, weil hierdurch die Hautfaser in einer für den Gerbprozess nicht wünschenswerten Weise verändert wird und das von den Häuten abfallende Leimleder für die Leimgewinnung unverwendbar wird, weil es sich überhaupt nicht mehr zu Leim verkochen lässt. Die Behandlung des Hautmaterials mit antiseptischen Stoffen ist nicht unbedingt erforderlich, jedoch in den Fällen zweckmässig, wo infolge der klimatischen Verhältnisse und sonstiger Umstände die Trocknung sehr langsam vor sich geht, so dass Beschädigungen durch beginnende Fäulnis während des Trocknens zu befürchten sind.

Ich komme nun zur Besprechung des Salzens und werde hierbei diese Behandlungsweise des Hautmaterials nicht in allen ihren Einzelheiten besprechen, sondern nur die allgemeinen Gesichtspunkte anführen, die zur Vermeidung von Fäulniserscheinungen und deren Schäden zu berücksichtigen sind. Es ist in erster Linie darauf zu achten, dass zum Salzen der Häute und Felle frisches Salz, aber nicht solches verwendet wird, das bereits zum Nachsalzen der Häute gedient hat und von diesen vor dem Einweichen abgekehrt worden ist. Diesem Salz haften viel Fäulniserreger an. Da das Salz selbst kein sehr kräftiges Antiseptikum ist, so kann ein solches verunreinigtes Salz zu gewissen Fäulniserscheinungen führen, wenn es zum Salzen von frischem Hautmaterial verwendet wird. Das Salz hat bei seiner Verwendung als Häutekonservierungsmittel bekanntlich eine zweifache Wirkung: zunächst entzieht es der Haut einen beträchtlichen Teil ihrer natürlichen Feuchtigkeit und fliesst als Salzlake ab, wodurch die Fäulnisfähigkeit herabgesetzt wird, und ein anderer Teil des Salzes dringt in die Haut ein, verbleibt in dieser und wirkt nunmehr infolge seiner antiseptischen Eigenschaften ebenfalls konservierend. Mit der Salzlake werden aus der Haut Fäulniserreger und sonstige Unreinigkeiten entfernt. Um dies tatsächlich zu bewirken, ist es erforderlich, dass das Hautmaterial nach dem Salzen so gelegt wird, dass die Salzlake möglichst vollständig abfliessen kann und nicht etwa zum Teil in den Häuten verbleibt

und mit diesen zur Lagerung kommt. Nach dem Abfließen der Salzlake werden die Häute und Felle nachgesalzen und nunmehr erst zusammengefaltet und gebündelt.

Eine wichtige Frage, die auch in den in letzter Zeit veröffentlichten Fachaufsätzen behandelt worden ist, ist die, wie das zur Konservierung erforderliche Salz beschaffen sein soll. Bekanntlich verwendet man für diese Zwecke nicht das eigentliche Kochsalz, sondern des niederen Preises wegen Gewerbesalz, d. h. ein Kochsalz, das mit einem gesetzlich zulässigen Denaturierungsmittel für Genusszwecke ungeeignet gemacht worden ist und das man kurz als „Häutesalz“ bezeichnet. Als Denaturierungsmittel hat man hierfür meist Petroleum, Alaun (oder schwefelsaure Tonerde) oder Soda benutzt. Es fragt sich nun, ob jedes dieser Mittel hierfür geeignet ist und infolgedessen unbedenklich verwendet werden kann. Aus den erwähnten Fachaufsätzen geht hervor, dass die Versuchsanstalt auf Grund von Vorfällen, die sich in der Lederindustrie abgespielt haben, zu der Ansicht gekommen ist, vor der Verwendung von Alaun oder schwefelsaurer Tonerde als Denaturierungsmittel für Häutesalz ganz entschieden zu warnen. Der Versuchsanstalt sind in den letzten Jahren wiederholt Blößen und auch fertige Leder mit fehlerhaften Stellen zur Prüfung auf die Ursache der Fehler eingesandt worden. Die Fehler an den Blößen bestanden im wesentlichen darin, dass auf der Fleischseite und auch auf der Narbenseite kleine Flecken waren, die sich von der übrigen Blöße, die mehr ein milchglasartiges Aussehen hat, durch ein porzellanartiges Aussehen abhoben, mitunter von schwachgelblichem Aussehen waren und, soweit sie auf der Narbenseite vorhanden waren, noch die Grundhaare zeigten. Es war überhaupt bei der Bearbeitung derartigen Hautmaterials die Beobachtung gemacht worden, dass es an den betreffenden Stellen schwer haarlässig war und dass zur Entfernung der Haare mitunter Gewalt angewandt werden musste, was meist zu starken Narbenverletzungen führte. Bei den gegerbten Häuten und Fellen machte sich der Fehler in der Weise bemerkbar, dass die betreffenden Stellen Narbenverletzungen zeigten, nebenbei noch Grundhaare in reichlicher Menge aufwiesen und sich bei den mit pflanzlichen Gerbmaterialeen gegerbten Ledern durch eine andere, meist etwas gelbe Farbe von den übrigen Teilen unterschieden. In allen derartigen Fällen konnte sowohl in den Blößen als auch im fertigen Leder Aluminiumoxyd (Tonerde) nachgewiesen werden. Da, wie die näheren Nachforschungen ergaben, Alaun oder ein anderes Tonerdesalz in den betreffenden Gerbereien nicht benutzt worden war, so konnte das Vorhandensein des Aluminiumoxyds nur auf Verwendung von Alaun oder schwefelsaurer Tonerde als Denaturierungsmittel für das Häutesalz zurückgeführt werden. In einem Fall, in dem das zur Verwendung gelangte Salz mit eingesandt worden war, wurde in diesem Alaun als Denaturierungsmittel festgestellt. Der Vorgang, der zur Bildung von fehlerhaften Stellen bei der Benutzung von Alaun oder schwefelsaurer Tonerde für diesen Zweck führt, ist folgender: Das betreffende Tonerdesalz befindet sich in Kristallen in dem Häutesalz in ungleichmässiger Verteilung. Diejenigen Stellen der Haut, auf die beim Salzen ein solcher Kristall zu liegen kommt, werden weissgar. Beim Einweichen geht, wenn diese Operation nicht sehr lange ausgedehnt wird, das Tonerdesalz nicht wieder vollständig in Lösung. Bei der darauffolgenden Behandlung im Aescher

setzt sich dieses Salz mit dem Kalk zu unlöslichem Aluminiumoxyd und zu schwerlöslichem schwefelsaurem Kalk (Gips) um. Dies hat zur Folge, dass diese Verbindungen an den betreffenden Stellen ausgeschieden werden und dadurch die Haarlässigkeit beeinträchtigen. Die Anwendung von Gewalt beim Haaren führt, wie erwähnt, zu Narbenverletzungen. Werden solche Häute mit pflanzlichen Gerbmaterien gegerbt, so bildet sich an diesen Stellen eine Verbindung des pflanzlichen Gerbstoffes mit Aluminiumoxyd, ein sogen. Gerbstofflack, der sich von den übrigen Teilen durch eine andere, meist gelbe Farbe abhebt. Wir ersehen aus diesen Mitteilungen, dass die Verwendung von Alaun oder schwefelsaurer Tonerde als Denaturierungsmittel zu sehr unangenehmen Erscheinungen führt, die den Wert des fertigen Leders beträchtlich herabsetzen. Aus diesem Grunde ist es durchaus berechtigt, wenn die Lederindustrie die Forderung erhebt, dass das Häutesalz nicht mit Tonerdesalzen denaturiert wird. Es sind mir mehrere Fälle aus der Lederindustrie bekannt, wo einige Betriebe dadurch, dass Häutesalz mit Alaun denaturiert worden war, bedeutenden Schaden erlitten hatten.

In den kürzlich in der Presse erschienenen Fachaufsätzen war ausgeführt, dass die betreffenden Salzlieferanten die Verwendung von Tonerdesalzen zur Denaturierung des Häutesalzes in Abrede gestellt und die Gegenwart von Tonerdesalzen auf natürliche Verunreinigungen des Steinsalzes zurückgeführt hatten. Die letztere Erklärung für das Vorhandensein der Tonerde in dem Hautmaterial möchte ich bezweifeln. Von einer derartigen Verunreinigung des Steinsalzes ist mir noch nichts bekannt geworden. Ich neige der Ansicht zu, dass in den betreffenden Fällen tatsächlich ein Tonerdesalz verwendet worden ist, dass man sich aber der nachteiligen Wirkung dieses Denaturierungsmittels nicht bewusst gewesen ist. Auf jeden Fall muss die Lederindustrie aus diesen Vorkommnissen die Lehre ziehen, dass sie verlangt, dass als Denaturierungsmittel für Häutesalz auf keinen Fall ein Tonerdesalz (Alaun oder schwefelsaure Tonerde) verwendet wird. In der Weissgerberei und in der Chromgerberei bei der Herstellung eines Pickels kann dagegen unbedenklich ein mit Tonerdesalz denaturiertes Kochsalz benutzt werden. Es taucht nun weiter die Frage auf, welches Denaturierungsmittel bei Häutesalz herangezogen werden soll. Diese Frage lässt sich dahin beantworten, dass nach den Erfahrungen der Praxis für diesen Zweck sich am besten Petroleum oder Soda bewährt hat. Bei keinem dieser Denaturierungsmittel treten irgendwelche Nachteile auf.

Würden die vorstehenden Ausführungen dazu beitragen, Aufklärung in weitere Kreise zu tragen, vor allen Dingen das Fleischergewerbe darüber aufzuklären, welche bedeutende Entwertung das Hautmaterial durch eine unsachgemäße Behandlung nach dem Schlachten erfährt, und zu einer sachgemässeren Behandlung als bisher zu veranlassen, so würde hiermit der beabsichtigte Zweck erreicht sein, indem dadurch unserer Lederindustrie sehr viel genützt und unser Nationalvermögen weniger geschädigt sein würde.

A modified method for determination of degreas-former in moellons and mixed greases.¹⁾

Eine abgeänderte Methode zur Bestimmung des Degras-Bildners in Moellons und Fettgemischen. — Une méthode modifiée de la détermination du dégrasène dans le moellon et les mélanges de graisses.

By LOUIS E. LEVI, A. M., PH. D., and EARLE V. MANUEL, S. B.

Of all the different products which are given to the chemist for his decision as to the quality of the material there are none so important to the finisher of soft and pliable leather as the moellon and sod oil, which are in universal use for the production of this class of goods. The commercial value of moellon will depend largely on the percentage of degreas-former contained in the sod oil of its manufacture, and to some extent upon the oxidized fat in manufactured moellons. In purchasing moellons it is not only desirable but necessary to ascertain the percent of degreas-former they contain, as an index of quality and also for sake of comparison with other manufactured moellons, or with sod oils.

The method of Fahrion, as adopted by the A. L. C. A., has been used in this laboratory for some time, and results therefrom are obtainable with ease and are satisfactory as to their accuracy in cases of pure sod oil and moellons containing only wool grease. The following results were obtained on a sample of the latter character made in the laboratory:

Degras-former by calculation.	Found.
11.50%	12.80%

A fairly satisfactory separation, in cases where only a small quantity of wool grease is concerned, if nothing else is present, can thus be obtained, and fairly correct results obtained, if the clots of degreas-former are broken with a glass rod and repeatedly extracted with petroleum ether to remove the adhering higher alcohols which are liable to be dissolved in alcohol and weighed with the degreas-former. In case of this analysis, given above, this was done as well as care being taken to drive off most of the alcohol used in the saponification of the fat. During the analysis of a large number of manufactured greases, trouble was encountered due to an emulsion being formed on extracting the fatty acids with petroleum ether. This was caused by the insolubilities of some of the higher fatty acids formed by the decomposition of the wool grease soaps by acid and also due to the fact that the degreas-former and cholesterol were partially soluble in the alcohol glycerol, and soluble matter in the solution, resulting from decomposition.

In this case the authors recommend the following modified procedure and especially where the sample is of a very complex composition, and will be useful as a confirmatory determination.

¹⁾ Reprint, kindly sent by the authors, from Hide and Leather, March 5, 1910.

The principle of the separation depends upon the fact that the bulk of the fatty acids of wool grease, for instance lanoceric acid and palmitic acid, do not saponify with aqueous alkali and the property of the higher alcohols have of clinging to particles of suspended matter.

METHOD.

Saponify 7—8 grams of the oil to be examined with alcoholic potash, evaporate the bulk of the alcohol, preferably in a 500 c. c. casserole, add about 100 c. c. of water and acetic acid to just acid reaction. Now add a moderate excess of aqueous alkali, dilute to 200 c. c.—300 c. c. and let stand, stirring often, or heat gently. In most cases the insoluble matter will come to the top in clots. If this does not occur accelerate the reaction with a small amount of saturated salt solution, when the clots will rise to the top. Filter, wash with water a few times. Treat the filtrate with hydrochloric acid, and extract the fatty acids liberated (whose fatty acids form soluble soaps) with petroleum ether in the usual manner. The degreas former should be washed well to free it from salt, or ignited after weighing and making a correction for the ash contained in it. The following results were obtained by this method on moellons mixed in this laboratory:

Sample No. 1. 20% Wool grease added.

Calculated % Degras-former.	Found.
11.50	11.30%
11.50	10.70%

Sample No. 2. 25% Wool grease added.

Calculated % Degras-former.	Found.
16.60	16.35%
16.60	16.00%

From the above results it will be seen that this method of procedure gives better and more accurate figures than have been able to be obtained without the modification of process of analysis.

Laboratories of Pfister & Vogel Leather Company, Milwaukee, Wis.

February 5, 1910.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 403.

Collegium.

9. IV. 1910.

Sur le tannage par les résidus de la monazite, après l'extraction du thorium.

On the tannage with the residues of the monazite after the extraction of thorium. — Ueber die Gerbung vermittelt der Rückstände des Monazitits nach der Extraktion des Thoriums.

Par M. PARENZO.

Reçu par la rédaction le 24 III. 1910.

En 1907, au moyen d'une note présentée à la Royale Académie des Lincei (Vol. XVI, 1^o sem. serie V) F. Garelli faisait connaître pour la première fois la propriété tannante des composés des terres nobles et il démontrait que cette propriété était commune aux sels de cérium, ainsi qu'à ceux de lantane, de didyme, néodidyme, thorium, zircone etc., qui sont aussi contenus, quoique en quantité plus petite, dans les monazites et les sables monazitiques. Il démontrait encore que les sels cérique (Ce IV) possédaient un remarquable pouvoir tannant.

Dans le phénomène du tannage l'action de ces sels, et surtout de ceux de la formule MX^3 , doit évidemment être analogue à celle de l'alun et des sels d'alumine en général: il est donc très probable qu'on puisse appliquer au tannage par les sels des terres nobles (appelées aussi: terres rares) les théories modernes avec lesquelles on cherche d'expliquer, d'une manière satisfaisante, le phénomène de la transformation de la peau en cuir. Toutefois, il est sûr que les sels du cérium trivalent, comme tous les autres sels du groupe des terres nobles, peuvent parfaitement substituer l'alun dans le tannage blanc et dans la mégisserie, et qu'ils donnent des cuirs blancs qui sont même préférables à ceux qu'on obtient par l'alun.

Chargé par Mr. Garelli, j'ai tanné moi-même plusieurs peaux d'agneau et de chevreau en suivant partout le procédé du tannage blanc ou glacé, mais j'ai substitué à l'alun une solution parfaitement neutre, parfois chlorhydrique et parfois nitrique des carbonates bruts, résidus de l'extraction du thorium des monazites et qui avaient une teneur du 50% au moins de carbonate de cérium, mélangés à des carbonates et oxydes de lantane, didyme, fer etc., et j'ai toujours obtenu des peaux pour gants très-belles, blanches et qui avaient même une résistance à l'action de l'eau supérieure à celle des peaux à l'alun. (Une particularité intéressante de ces peaux est la suivante. Comme les résidus des sables monazitiques, probablement en conséquence des traces de thorium qu'elles contiennent encore, ont un certain pouvoir radioactif, la radioactivité, bien que très-faiblement, se conserve dans les peaux qui ont été tannées avec ces matières.)

Quoique le but que Mr. Garelli s'était proposé par ses recherches eut été principalement théorique, il faisait néanmoins noter que, peut être, sa dé-

convertie était susceptible de recevoir des applications pratiques et industrielles. Il faisait considérer en effet que, comme le cérium est l'élément le plus répandu dans les monazites et sables monazitiques, l'énorme développement pris par l'industrie des becs Auer doit donner chaque année une surproduction considérable de sels de cérium bruts pour lesquels on n'a pas encore trouvé un emploi industriel convenable. Seulement en Allemagne on travaille au moins 2 500 000 kg. par an de sables monazitiques contenant environ 50 % des oxydes de cérium: les résidus de l'extraction du thorium, constitués surtout par des sels (carbonates, oxalates) de cérium, mélangés avec des quantités variables de lanthane, didymium etc. sont en effet livrés à des prix très-bas et ils peuvent donc, dans certaines conditions, recevoir des applications dans la tannerie.

Dans ces considérations Mr. Garelli m' a chargé de faire des expériences à fin de trouver les conditions plus favorables pour fixer sur la peau les sels bruts des terres nobles et je communique, dans cette note, les résultats obtenus.

La matière tannante était constituée par des résidus de monazites (carbonates) après l'extraction du thorium, qui nous étaient livrés par la firma Drossbach de Freiberg à un prix très convenable (environ 1.25 le kg.) J'en ai préparé deux solutions, l'une dans l'acide nitrique dilué, l'autre dans l'acide chlorhydrique en employant les carbonates toujours en grand excès, afin d'obtenir des solutions neutres et même basiques. Après avoir laissé déposer je filtrais le résidu insoluble et j'ai fait mes expériences sur de la poudre de peau pour analyse, pas chromée.

A) Expériences avec la solution des nitrates.

Les premiers essais de Garelli avaient déjà constaté que la peau, trempée dans des solutions des nitrates de La, Di, Ce^{III}, fixait environ 5 p. ct. des sesquioxydes; il avait aussi reconnu qu'on obtenait pratiquement des résultats meilleurs en ajoutant à la solution des nitrates du sel marin. J'ai tâché de déterminer, par des expériences quantitatives, l'influence de la concentration des solutions sur la fixation des sesquioxydes et l'influence du chlorure de sodium.

Afin de déterminer la concentration de la solution des nitrates j'ai évaporé dans une capsule en platine 10 cm³ de cette solution et j'ai chauffé au rouge le résidu: j'ai obtenu gr. 1,002. En partant de cette solution qui contenait environ 10 % de sesquioxydes, j'ai préparé par dilution des solutions contenant environ 6—4,5—3—1,5 p. % de sesquioxydes. A 100 cm³ de chacune de ces solutions j'ajoutai 10 gr. de poudre de peau et j'ai secoué dans le même temps tous les flacons pendant six heures dans un appareil d'agitation. Dans une autre série d'expériences j'ai ajouté aux 100 cm³ des liquides deux grammes de chlorure de sodium. Le titre de ces solutions, avant et après l'agitation avec la poudre de peau, était déterminé avec précision en précipitant 10 cm³ des liquides filtrés par un léger excès d'ammoniaque, et en pesant les précipités après lavage et calcination. Dans la tablelle suivante je réunis les résultats que j'ai obtenu: les chiffres que je donne sont la moyenne de plusieurs expériences suffisamment concordantes.

Expériences	Sesquioxydes contenus en 10 c. c. des solutions		Sesquioxydes fixés par la peau	Sesquioxydes fixés par la peau sur 100 c. c. de sesqui- oxydes dissous
	Avant le traitement par la peau	Après action de la peau		
1	0.108	0.084	0.024	22.22
2 avec NaCl	0.108	0.074	0.034	31.48
3	0.216	0.184	0.032	14.81
4 avec NaCl	0.216	0.176	0.040	18.51
5	0.323	0.279	0.044	13.62
6	0.323	0.270	0.053	16.40
7	0.430	0.380	0.050	11.62
8 avec NaCl	0.430	0.373	0.057	13.25

On voit donc que :

1°) Les solutions des nitrates des terres nobles fixent leurs sels sur la peau, d'autant plus qu'elles sont plus diluées.

2°) L'addition de chlorure de sodium favorise l'absorption par la peau des sels basiques ou des sesquioxydes des terres nobles ; c'est ce que la pratique a démontré depuis longtemps pour le tannage à l'alun.

B) Expériences avec la solution des chlorures.

Les expériences avec les solutions chlorhydriques neutres des résidus monazitiques ont été conduites dans une manière tout à fait analogue. Il est plus facile de conserver sans altération les solutions des chlorures car elles, même très diluées, ne laissent déposer que bien difficilement des sels basiques. Les solutions employées contenaient respectivement en 100 cm³ : a) gr. 1,5 ; b) gr. 3,0 ; c) gr. 4,5 ; d) gr. 6,0 des oxydes des terres rares. J'ai fait en suivant la même méthode huit expériences, quatre en employant les solutions chlorhydriques pures et quatre en leur ajoutant la même quantité de chlorure de sodium (2 gr. pour 100 cm³). Dans ce cas, comme on voit, l'addition de chlorure de sodium n'introduit pas d'anions différents de ceux qui sont déjà contenus dans la solution tannante. Voilà les résultats que j'ai obtenus.

Expériences	Sesquioxydes contenus en 10 cm ³ des solutions		Sesqui- oxydes retenus par la peau	Sesqui- oxydes retenus par la peau sur 100 des ses- quioxydes dissous ‰
	Avant le traitement par la peau	Après le traitement par la peau		
1°) 100 c. c. solut. a + 10 gr. peau	0.15	0.117	0.033	22.0
2°) 100 " " + 10 " " + 2 gr. NaCl	0.15	0.118	0.032	21.3
3°) 100 " " b + 10 " "	0.30	0.265	0.035	11.6
4°) 100 " " , + 10 " " + 2 gr. NaCl	0.30	0.256	0.044	14.6
5°) 100 " " c + 10 " "	0.45	0.410	0.040	8.8
6°) 100 " " " + 10 " " + 2 gr. NaCl	0.45	0.400	0.050	11.1
7°) 100 " " d + 10 " "	0.60	0.565	0.035	5.8
8°) 100 " " " + 10 " " + 2 gr. NaCl	0.60	0.561	0.039	6.5

Ces résultats confirment que les solutions les plus étendues sont aussi celles qui laissent déposer sur les fibres de la peau une quantité proportionnellement plus grande de sels. L'addition de chlorure de sodium ne laisse voir aucune influence bien déceie: ce qui se comprend aisément car le chlorure de sodium n'a pas introduit d'anions différents de ceux qui étaient déjà dans la solution tannante.

J'ai encore fait quatre expériences en ajoutant aux quatre solutions des chlorures deux grammes de nitrate de sodium afin d'introduire l'anion NO_3 . Les résultats obtenus laissent voir un léger accroissement dans le pro-cent des sels fixés.

Expériences	Sesquioxides contenus dans 10 cm ² des solutions		Sesquioxides fixés	Sesquioxides fixés sur 100 en dissolution	Expériences précédentes sans Na NO_3 .
	Avant le traitement par la peau	Après le traitement par la peau			
1 ^o) 100 c.c. + gr. 10 peau + 2 gr. Na NO_3 . .	0.1672	0.1265	0.0407	24.36	22.0
2 ^o) id.	0.3349	0.2880	0.0465	13.90	11.6
3 ^o) id.	0.5017	0.4550	0.0467	9.13	8.8
4 ^o) id.	0.6690	0.6150	0.0540	8.07	6.5

R. Stazione sperimentale per L'industria delle pelli, Napoli.

Extracts from Auszüge aus anderen Extraits
other Journals: Zeitschriften: d'autres journaux:

Geflinkerte und faltige Narbe.

Von Wilh. Eitner. („Der Gerber“, Wien 15. März 1910, XXXVI. Jahrg. No. 853.)

Verfasser hatte neuerdings Gelegenheit an von verschiedenen Fabrikanten zur Untersuchung eingesandten Glacéfellern und chromgegerbten Fellen jene Lederfehler zu beobachten, die man als geflinkerte und faltige Narbe bezeichnet. Der Fehler, welchen eine Sendung Glacélammfelle in weissem Zustande zeigte, bestand in einer eigentümlichen Faltenbildung der Narbe, ähnlich derjenigen, welche man „Rippen“ nennt. Die natürliche Rippung, welche an manchen Sorten Glacélammleder vorkommt, verläuft der Breite nach und die Narbe ist sowohl an den Erhöhungen als Vertiefungen der Felle ganz gleichmässig, so dass dieselbe beim Färben ganz gleichmässig die Farbe aufnimmt, auch gegen die natürlichen Rippen dem Zuge nach. Anders stand es mit den Rippenfalten an dem beanstandeten Leder. Hier laufen die Falten der Länge nach, deren Vertiefungen tief eingefurcht sind und dem Zug nicht nachgeben. Beim Färben dieses Leders nehmen die vertieften Partien der Narbenoberfläche die Farbe weniger gut an als die erhöhten, so dass die letztere nicht egal gefärbt, sondern der Länge nach mit abwechselnden lichten und dunklen Streifen behaftet, also geflinkert erscheint. Man bezeichnet deshalb diese Fehler beim Glacéleder als geflinkerte Narbe. Ein gefärbtes Fell einer anderen Sendung zeigte diese Beschaffenheit in voller Deutlichkeit. Wie schon seinerzeit berichtet, tritt die geflinkerte Narbe in der Glacégerberei nur

dort auf, wo mit Hundekot gearbeitet wird, wogegen dieser Fehler bei der Façongerberei noch nie beobachtet wurde und zwar gilt dies sowohl für Lamm- als auch für Ziegenleder. Von dieser Tatsache ausgehend wird man, wenn man die Unterschiede dieser beiden Arten der Glacégerbung entsprechend festzusetzen in der Lage ist, auf die Ursache des in Rede stehenden, nur nach der Mistmethode auftretenden Fehlers kommen müssen. Das Wesen der Façongerberei besteht darin, dass durch die Anwendung der kräftigen, mechanischen Fleischfaçon die gründlichste Dehnbarkeit oder Zügigkeit der Kernschichte des Felles angestrebt und erreicht wird, so dass dieselbe die gleiche Dehnbarkeit, welche der Narbenschichte von Natur aus eigen ist, wie letztere erhält; gleichzeitig werden durch die mechanische Bearbeitung der Kernschichte etwa vorgekommene Unregelmässigkeiten, welche den Fehler bedingen können, überwunden. Bei der Mistbeize soll die Lockerung oder die Dehnbarkeit der Kernschichte auf chemisch-physiologischem Wege durch die Wirkung der Beize erreicht werden. Nun wirkt die Beize zunächst und am intensivsten auf die Aussenpartien des Felles, also Narbe und Fleischseite, dagegen der Kern am wenigsten beeinflusst wird, der aber gerade unter Umständen die energischste Lockerung erfahren sollte, wenn eine vollkommene und egale Dehnungsfähigkeit der Kernschichte hervorgebracht werden soll, durch welche es eben erst möglich wird, dass sich die Narbenschichte glatt und ohne Falten zu bilden an die Kernschichte anlegen kann. Es liegt in der Konstruktion der Haut, dass die Narbenschichte ein sehr feines nachgiebiges Gewebe ist, da es sich aus sehr feinen, einfachen Fasern zusammensetzt, wohingegen die Kernschichte ein grobes Gewebe bildet, welches sich aus Faserbündeln zusammensetzt, die natürlich viel dicker, daher weniger nachgiebig sind, als die feinen Fasern der Narbe, wodurch nur der Charakter der Gewebe der Narben und der Kernschichte bedingt wird und zwar der der ersteren als weich und nachgiebig, der der anderen als fest und weniger dehnbar. Die notwendige Folge in der Verschiedenheit der Dehnbarkeit der beiden Hautschichten ist, dass bei einem unbearbeiteten Fell die Narbenschichte in faltiger Form auf der festeren Kernschichte auflagern muss, woher sich auch der Fachausdruck „die Narbe ist länger als der Kern“ ableitet. Würde nun ein Fell in diesem seinem natürlichen Zustand gegerbt werden, so ist es erklärlich, dass die Narbenschichte, weil lockerer und länger nur in faltenartiger Form, daher nicht glatt anliegend, an dem Kern erscheinen kann. Je nach dem Grade des Ausgleiches, welche die Verschiedenheit der Textur der Hautschichten durch die Bearbeitung der Blösse erfahren hat, ändert sich die Intensität der Faltenbildung der Narbe, welche sich dann als grobfaltig, geflinkert und in der leichtesten Form als rinnende Narbe darstellt. Da nun die Bedingung für die Narbenfehler eigentlich schon in der Haut infolge ihrer Zusammensetzung aus zwei verschiedenen Geweben vorhanden ist, leuchtet es ein, dass jedes Uebersehen oder jede Vernachlässigung in den verschiedenen Operationen für die Herstellung der Blösse, die auch dem Zwecke des möglichsten Ausgleiches der Textur der beiden Hautschichten zu dienen haben, den Grund zu den in Rede stehenden Narbenfehlern legen kann, dies um so mehr, wenn statt einer Unregelmässigkeit deren mehrere als auseinander hervorgehend eintreten. Die erste und ausgiebigste Veranlassung der Narbenfehler liegt in der Regel in der Weiche.

Man stelle sich zwei Felle vor, die in der Struktur derart verschieden sind, dass das eine dünn, schlank und mild naturiert ist, während das andere dick, rau und fest ist. Wenn beide zusammen geweicht werden, so wird das eine früher als das andere erweicht sein. Wird nun die Weiche unterbrochen, sobald das mildere Fell genügend erweicht erscheint, so ist es natürlich, dass das härtere, wenn auch äußerlich aufgeweicht im Kern doch noch fest sein muss, wonach im ganzen eine ungenügende Erweichung vorliegt, wobei gewisse Partien der Kernschichte noch in der trocknen Verleimung der Gewebefasern bestehen bleiben. Im Aescher kann die vollständige Erweichung nur dann vor sich gehen, wenn derselbe alt, faul und schwach an Kalk gehalten ist, welcher aber deshalb in anderer Richtung auf die Hautmasse schädlich wirkt. Ein frischer, gesunder Aescher weicht nicht mehr nach, was durch den alten Ausspruch bestätigt wird: „Was bleichig in den Aescher geht, kommt bleichig wieder heraus“. Auch in der Mistbeize könnte das Nachweichen aus dem Kern erreicht werden, wenn dieselbe in längerer Zeit und entsprechender Temperatur und auch in grösserer Stärke gegeben werden würde. Dies geschieht aber in der Regel nicht, weil man das Leder nicht zu sehr dadurch lockern will, insbesondere die Narbe, die dann wieder länger als der Kern werden würde und eine neue Veranlassung zur Faltenbildung hätte, die übrigens häufig genug als selbständige Veranlassung von Narbenfehlern auftritt. In dem eigens vorgeführten Fall von geflinkter Narbe war ohne Zweifel eine ungenügende Erweichung einzelner Felle der Partie die Ursache des Fehlers, da letztere nur in der kalten Jahreszeit, wo eben die Temperatur in der Weiche sehr niedrig wurde, bei welcher das Weichen schlechter vor sich geht, eintrat. In einem andern Falle, welcher sich auf gegerbtes Glacéleder bezieht, lagen die Ursachen in der Beize. Nach Angabe der Fabrikanten waren die aus der warmen Beize kommenden Felle, was bedenklich erscheint, während der Operation des Fleischabziehens mittelst Maschine mit kaltem Wasser berieselt worden, wodurch die zum Teil auch durch die höhere Temperatur der Beizflüssigkeit weich und schlank gewordenen Felle wieder in eine gewisse Starrheit zurückfallen (abgeschreckt werden) und wodurch eine gleichmässige Lockerung des Hautgewebes im Kern, durch mechanische Effekte, welche neben der Fleischentfernung auch diese Fleischfaçon bewirken soll, sehr beeinträchtigt wird, wie denn die Arbeit der Maschine hier in erster Linie für die Entfleischung berechnet ist, dagegen die Gewebslockerung zumindest unvollkommen, weil nur durch einen einseitigen, nur nach einer Richtung hin erfolgenden Zug geschehen kann. Bei der Façonarbeit per Hand am Baume wird, da die Entfernung des Fleisches durch wiederholte Stösse gegen die Fellfläche vollzogen wird, viel leichter eine genügende Gewebslockerung als genügende Fleischreinheit erreicht. Das neuerer Zeit so häufig auftretende Vorkommnis der geflinkten Narbe kann wenigstens zum Teil durch das Abziehen der Mistfelle mittelst Maschine, welches sich immer mehr einführt, verursacht werden, wenn eben dabei der Eigentümlichkeit der Maschinenarbeit nicht Rechnung getragen wird, dies insofern, als man hier die Wirkung der Beize intensiver halten muss, als bei der Handarbeit. Hinsichtlich der Beize ist es nicht richtig, wenn eine bestimmte Zeit festgelegt wird, weil die Zeit kein fixer Faktor sein kann, sondern ein variabler, von anderen Umständen, hauptsächlich von der Qualität der Beizbrühe, abhängig

ist. Und da man die letztere schwieriger regulieren kann, als die Zeit, so wird man wohl am besten die Beizzeit nach dem Effekt beurteilen und dieselbe nach Bedarf verlängern oder verkürzen, wodurch man zur Verminderung der hier möglichen Fehler und zur Hebung der Qualität des Leders wesentlich beitragen kann.

Weitere Fälle, welche sich auf die genannten Fehler beziehen, betrafen die Chromgerberei, bei welcher sich in ähnlicher Weise, wie beim Glacéleder, die eigentümliche Textuierung des Narbengewebes in ähnlichen Fehlern äussern kann. In dem einen Falle erkannte Verfasser sofort den Fehler als geflinkerte Narbe, der sich auf Box allerdings anders ausnimmt als auf Glacéleder, doch waren es hier die gleichen Furchen der Länge nach laufend in der gleichen Zeichnung, die sich selbst bei auf den Glanz gestossenem und gefärbtem Leder nur allzu deutlich zu erkennen gaben. Da dies keine besondere Eigenschaft unserer Kalbfelle ist, konnte es nur an der Fabrikation liegen, bei welcher wahrscheinlich die trockenen Felle nicht so gut erweicht wurden, dass sie dieselbe Bearbeitung vertragen konnten, wie die von dem betreffenden Fabrikanten verarbeiteten gesalzenen heimischen Felle, bei denen diese Streifen nicht vorkamen. Es ist ja übrigens bekannt, dass sich getrocknete Kalbfelle schwieriger zu einem guten Chromleder verarbeiten lassen, als gesalzene, weshalb die letzteren hierfür vorgezogen werden. In einem weiteren Fall handelte es sich nicht um ungenügendes Aufweichen der Rohware, sondern um ein ungenügendes Erweichen aus der Aeschernschwulst, durch welche der Kern ebenfalls hart bleibt, daher weniger nachgiebig gegenüber dem Narbengewebe, sich auf der härteren Unterlage bei der Mineralgerbung in Falten zieht. Ein anderes gefärbtes Chromleder zeigte in ganz gleicher Weise die wellenförmig verlaufende Längsstreifung ausgebildet, wie dies bei dem oben angeführten Glacéfell der Fall war. Da die Anfrage aus Amerika stammt, ist es wahrscheinlich, dass dies bemusterte Leder aus trockenen Kalbfellen, wie solche in grossen Mengen nach Amerika exportiert werden, stammt. Unter solche Exportware werden häufig alte vertrocknete Stücke eingemischt, die dann viel schwieriger aufweichen, als normale Rohware. Fällt zudem das Aufweichen solcher durch Vertrocknen hart gewordener Exemplare in die Winterszeit, in einem der nördlichsten Staaten von Nordamerika, dann ist es leicht möglich, dass diese Felle nicht genügend, insbesondere nicht egal, durchweichen und dann einen Prozentsatz geflinkerter Felle in der fertigen Ware liefern. Es ist demnach hier ein genaues Durchvisitieren der Felle nach der Weichung notwendig, wobei die ungenügend geweichten zum Nachweichen ausgeschieden werden müssen, wie dies übrigens ehemals in den Gerbereien Regel war, da es ja bekannt war, dass solche Felle nicht gleichmässig durchhässern und auch durchbeizen.

R. L.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl.

Bei dunklen Fetten und Oelen macht die obige Bestimmung zuweilen Schwierigkeiten, weil der Farbumschlag schwer oder gar nicht erkennbar ist. Zur Beseitigung dieses Missstandes schlägt F. Marx¹⁾ ein Verfahren vor, welches ungleich einfacher ist, als das von C. Stiepel²⁾ angegebene. In einer

¹⁾ Chem. Ztg. 1910, S. 124.

²⁾ Vgl. Collegium 1909, S. 405.

600 cc fassenden Porzellanschale werden ungefähr 2,5 g Fett mit 50 cc Alkohol angerührt, mit Phenolphthalein versetzt und dann durch Titrieren mit $n/2$ Lauge die Säurezahl bestimmt. Hierauf wird die Flüssigkeit, unter Nachspülen mit Benzol, in einen 250 cc-Kolben gebracht und, wie üblich, mit 25 cc alkoholischer $n/2$ Lauge $\frac{1}{3}$ Stunde gekocht. Die Flüssigkeit wird nunmehr, unter Nachspülen mit Alkohol, wiederum in die Schale zurückgebracht und der Alkaliüberschuss mit $n/2$ Säure zurücktitriert. Infolge des weissen Untergrundes ist der Farbumschlag deutlich zu erkennen. Der Verf. erklärt seine Methode für sehr genau, er hätte aber die Verseifungszahl einer Anzahl heller Fette nach der üblichen und nach seiner Methode bestimmen sollen, um zu beweisen, dass in beiden Fällen genau dieselben Werte gefunden werden.

Mit demselben Thema: Verseifungszahl dunkler Fette, hat sich auch F. Mayer³⁾ beschäftigt und zwar im Hinblick auf einen speziellen Fall. Dunkle Mineralschmieröle, sog. Cylinderöle, erhalten oft zur Verdickung einen Zusatz von Rindertalg. Da die mittlere Verseifungszahl des letzteren zu 195 angenommen werden kann, während bekanntlich diejenige der Mineralöle 0 ist, so lässt sich aus der Verseifungszahl des Cylinderöls direkt auf den Talggehalt schliessen. Aber auch hier ist die alkoholisch-alkalische Lösung sehr dunkel. Um hier einen deutlichen Farbumschlag zu erhalten, löst M. etwa 10 g Oel in Benzol, kocht mit 25 cc $n/2$ alkoholischer Lauge 1 Stunde, schüttelt die Lösung mit 30 cc Wasser, trennt im Scheidetrichter und wäscht noch zweimal mit je 25 cc Wasser. In den vereinigten Waschwässern wird dann der Alkaliüberschuss wie üblich zurückgemessen. Der Verf. hat aber nicht gewusst oder nicht bedacht, dass die Talgseife durch Schütteln mit Wasser dissoziiert wird und einen Teil ihres Alkalis abspaltet, so dass seine Methode den Talggehalt stets zu niedrig finden lässt.

Nicht neu ist der Vorschlag von Rupp und Lehmann⁴⁾, die Verseifung in einer Druckflasche vorzunehmen. Ferner empfehlen diese Autoren, die alkoholische Lauge nach der Bereitung $\frac{1}{2}$ Stunde unter Rückfluss zu kochen, weil dann ein blinder Versuch überflüssig sei und der Titer schon in der Kälte festgestellt werden könne.

Fa.

(Pharmazeutische Zentralhalle. No. 44. Jahrgang XLIX.)

Der Färbvorgang ist nach La Pelet als eine Fällung kolloidaler Lösungen aufzufassen, die durch Zusatz von Säuren und Basen zum Färbegrad beeinflusst wird. Die Färbung von Wolle mit sauren Farbstoffen wird durch Wasserstoffionen begünstigt, durch Hydroxylionen verhindert und umgekehrt die Färbung mit basischen Farbstoffen durch Hydroxylionen begünstigt, durch Wasserstoffionen verhindert. Die Konzentration der betreffenden Ionen kann durch Vergleichung der auftretenden Nuancen gemessen werden. Mit Naphthol gelb gefärbte Wolle nimmt wenig Ponceau auf, dagegen gelingt die Färbung durch eine Vorbehandlung mit Salzsäure. Mit basischen Farbstoffen gefärbte Wolle nimmt andere basische Farben nur aus Sodabädern auf. Dagegen fixiert mit sauren Farbstoffen gefärbte Wolle leicht basische Farbstoffe und wird dadurch wieder fähig, von neuem saure Farbstoffe zu binden.

F. G.

³⁾ Chem. Ztg. 1910, S. 238.

⁴⁾ Apoth. Ztg. 1909, S. 172.

No. 404.

Collegium.

16. IV. 1910.

Ueber das Diffusionsvermögen vegetabilischer Gerbstoffe.

The dialytic properties of vegetable tannins.

Sur la puissance de diffusion des matières tannantes végétales.

Von FRANZ NEUNER und EDMUND STIASNY.

Bei der Redaktion eingelaufen am 5. IV. 1910.

Von der Ansicht ausgehend, dass der vegetabilische Gerbprozess nicht als ein chemischer Vorgang zwischen Gerbstoff und Hautsubstanz, sondern als Adsorptionsvorgang mit nachträglicher sekundärer Veränderung des adsorbierten Gerbstoffs zu deuten ist¹⁾ hat sich uns das Studium einiger physikalischer Eigenschaften der vegetabilischen Gerbstoffe als wünschenswert ergeben; denn im Sinne der obigen Auffassung müsste die Kenntnis der physikalischen Eigenschaften der Gerbstoffe für das Verständnis der Gerbvorgänge von grossem Werte sein. Es sind verschiedene Eigenschaften, die hier in Betracht kommen: Das Diffusionsvermögen, die Aussalzungserscheinungen, das Verhalten gegen andere Kolloide, das kataphoretische Verhalten, also durchwegs Eigenschaften, die mit der Art und dem Grade des Kolloid-Charakters in Zusammenhang stehen.

In der vorliegenden Arbeit wurde nur das Diffusionsvermögen zum Gegenstand einer Studie gemacht, deren Ergebnisse wohl auch für jene Gerbereichemiker von Interesse sein können, die einer anderen Gerbtheorie den Vorzug geben. Denn in allen Fällen wird ja das Eindringen des gelösten Gerbstoffs in die Haut das erste Stadium der Gerbung bedeuten, nämlich die Bildung des Kontakts zwischen Gerbstoff und feinsten Faserelementen.

Dass die vegetabilischen Gerbstoffe in Wasser kolloid gelöst sind, ist eine lang bekannte Tatsache; schon Graham hat darauf hingewiesen. Dass dieser Kolloidcharakter bei den verschiedenen vegetabilischen Gerbstoffen kein so hochgradiger ist, um die Membran-Diffusion auszuschliessen, und dass sich die gerbereitechnisch verwerteten Gerbmaterien diesbezüglich recht verschieden verhalten, wird aus dem Folgenden hervorgehen. Des weiteren wird der Einfluss der Konzentration und des Alters der Gerbstofflösungen, ferner das Verhalten von Gerbstoffgemischen und der Einfluss verschiedener Zusätze zur Gerbstofflösung besprochen werden.

Es wurde aus experimentellen Gründen nicht die freie Diffusion, sondern die Membrandiffusion geprüft und als Membran Pergament gewählt. Zu den Diffusionsversuchen wurden folgende Gerbmaterien herangezogen: Quebracho (absolut reiner, im Laboratorium erzeugter Extrakt); Kastanienholz (bekannt reiner Extrakt einer südfranzösischen Fabrik); Eichenholz (reiner Saft aus

¹⁾ Collegium 1908, S. 117 ff.

den Diffuseuren einer slawonischen Fabrik ¹⁾); Fichtenrinde, Eichenrinde, Mimosa-rinde, Maletrinde, Mangroverinde, Ulmorinde, Sumach, Myrobalanen, Valonea und Tannin.

Die Extrakte wurden mit siedendem Wasser übergossen. Die zerkleinerten Rinden und das Tannin wurden zwei Stunden mit destilliertem Wasser bei 80 — 90° C digeriert. Die ebenfalls zerkleinerten Blätter und Früchte wurden zwei Stunden mit destilliertem Wasser bei 60 — 70° C digeriert und ebenso wie die Rinden abgepresst. Alle Lösungen wurden dann sofort abgekühlt und stehen gelassen, bis die meist eintretende Sedimentation fast beendet war, dann filtriert (eventuell über Kaolin) und auf die gewünschte Konzentration (1,75% Gesamtrückstand) gebracht. Die Lösungen wurden nun durch Schütteln mit Chloroform sterilisiert, von diesem abgegossen, analysiert und gleich der Dialyse unterworfen.

Es wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt.

1. Versuchsreihe.

Ein 33 cm langes Stück eines fehlerfreien ²⁾, feuchten Dialysierschlauches wurde beiderseits 2,5 cm vom Ende durchlocht und mittelst eines durchgezogenen Glasstabes in ein ca. 700 c. c. fassendes Becherglas getaucht, und 100 c. c. der Gerbstofflösung (in dieser Versuchsreihe waren die Lösungen 1%ig) eingefüllt. Dann wurden ins Becherglas 500 c. c. chloroformiertes Wasser gefüllt und das Ganze bedeckt, unter einer Glasglocke bewahrt. Der Gang der Arbeit war nun so, dass nach dem 1. dem 3. und 9. Tage, vom Beginn der Dialyse gerechnet, das Dialysat analysiert wurde. Es wurde jedesmal der Schlauch gut abgespült und mit Filtrierpapier-Bauschen aussen getrocknet. Dialysat und Spülwasser wurde nun auf 500 c. c. aufgefüllt und das Dialysierwasser erneuert. Nach dem 9. Tage wurde auch der Inhalt des Schlauches analysiert.

Ausser diesen gewichtsanalytischen Bestimmungen wurden Titrationen nach Löwenthal vorgenommen, u. zw. wurden hierzu dem Dialysate am 1. Tage nach einer Stunde 50 c. c., nach 4 Stunden 20 c. c. und nach 20 Stunden 10 c. c. entnommen. Ebenso wurde den Dialysaten nach dem 2., 3., 6., 7. und 9. Tage je 20 c. c. zur Titration entnommen. Die Permanganatlösung war 0.0237 N. 20 c. c. der Indigolösung entsprachen 17.5 c. c. der Permanganatlösung.

Ueber die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe, von deren ausführlichen tabellarischen Mitteilung abgesehen sei (die zweite Versuchsreihe bringt genauere Resultate) sei Folgendes resümiert:

Es zeigt sich bei allen untersuchten Gerbstofflösungen, dass die Nichtgerbstoffe wesentlich rascher diffundieren als die Gerbstoffe. Es zeigt sich aber auch, dass es im Allgemeinen durch Dialyse nicht gelingt, die Gerbstoffe von den Nichtgerbstoffen zu trennen; denn auch nach neuntägiger Versuchsdauer blieb noch stets ein beträchtlicher Teil der Nichtgerbstoffe im Dialysierschlauch zurück. Nur das Tannin macht eine Ausnahme, was sich durch die geringe Menge der vorhandenen Nichtgerbstoffe (Gallussäure) und durch das grosse Diffusionsvermögen der Gallussäure erklärt.

Ferner wurde stets beobachtet, dass die Membran erhebliche Mengen Gerbstoff adsorbierte. Dies ergab sich beim Vergleich des Gesamt-Rückstands der ursprünglichen Gerbstofflösung mit der Summe der Gesamt-Rückstände der Dialysate und des im Schlauch verbliebenen Restes. Auch die Gerbstoffzahlen zeigen einen solchen Verlust; und es ist a priori wahrscheinlich, dass vorwiegend Gerbstoffe durch die Membran adsorbiert werden. Die

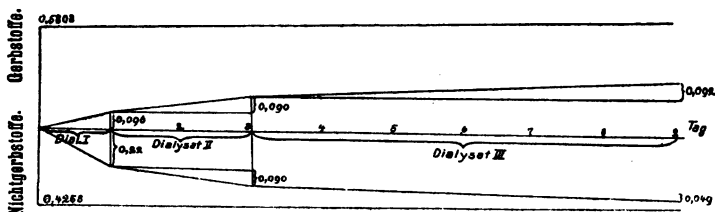
¹⁾ Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Direktor J. Adler für die freundliche Zuwendung des Materials unseren besten Dank aussprechen.

²⁾ Als fehlerfrei wurde ein Schlauch angesehen, wenn er, mit Wasser gefüllt, nach einer Stunde keine äussere Feuchtigkeit zeigte.

Nichtgerbstoff-Zahlen der ursprünglichen Lösungen und der Dialysierfraktionen bestätigen dies insoferne, als sich hier kein Verlust ergibt. Hingegen verdienen die Nichtgerbstoff-Zahlen der Dialysate in anderer Weise Interesse. Sie sind nämlich in einzelnen Fällen höher als man erwarten sollte; d. h. die Summe der in den Dialysat-Fractionen und im dialysierten Rest gefundenen Nichtgerbstoffe übersteigt den Betrag der in der ursprünglichen Gerbstofflösung enthaltenen Nichtgerbstoffe. Dies wurde besonders deutlich bei der Dialyse von Tannin, Mimosa, Malet, Quebracho, Kastanien beobachtet und durch wiederholte Bestimmungen bestätigt.

Zur Erklärung dieser Erscheinung muss wohl angenommen werden, dass ein Teil des Gerbstoffs während der Dialyse in Nichtgerbstoffe aufgespalten wird. Diese Bemerkung haben — für Tannin — schon Graham und unlängst Nierenstein¹⁾ gemacht. Auch die Beobachtungen von Walden²⁾ mögen hier erwähnt werden, wonach das Dialysat von Tannin bedeutend verringertes optisches Drehungsvermögen zeigt. — Von dem allgemeinen Verlauf der in der ersten Versuchsserie durchgeführten Dialysen gibt die nachstehende Kurve, welche die Dialysate von Eichenrinde veranschaulicht, ein typisches Bild.

Oberrhalb der Abszissenachse sind die Mengen gerbender Substanz unterhalb die der Nichtgerbstoffe aufgetragen.



Dieses Schema gilt für alle Gerbmateralien. Bei fast allen geht am ersten Tage unter diesen Verhältnissen die Hälfte der Nichtgerbstoffe ins Dialysat, sodass für diese die Kurve im Anfang viel steiler ist als für die gerbende Substanz.

Die Diffusionsgeschwindigkeit der Gerbstoffe nimmt allmählich ab, d. h. die zuerst diffundierenden Anteile zeigen ein größeres Diffusionsvermögen, als die im Schlauch zurückgebliebenen. Man könnte versucht sein, dieses Abnehmen der Diffusionsgeschwindigkeit dadurch zu erklären, dass die Durchlässigkeit der Membran sich während des Versuches infolge der allmählich zunehmenden Menge adsorbierten Gerbstoffes beständig verringert.

Diese Erklärung reicht jedoch nicht aus, wie die folgende Beobachtung zeigt. Es wurden nämlich, wie erwähnt, mit den Dialysier-Fractionen gewichtsanalytische und Löwenthal-Bestimmungen ausgeführt. Und es zeigte sich, dass das Verhältnis: c. c. K MnO_4 pro 10 mg Gerbstoff in diesen Fractionen verschieden ist, was gegen die Einheitlichkeit des gelösten Gerbstoffes spricht.

¹⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 42, S. 3552, 1909.

²⁾ Daselbst 30, S. 3154, 1897.

Die in Tabelle I aufgeführten Zahlen sind c. c. Permanganat, welche für 10 mg Gerbstoff verbraucht wurden.

TABELLE I.

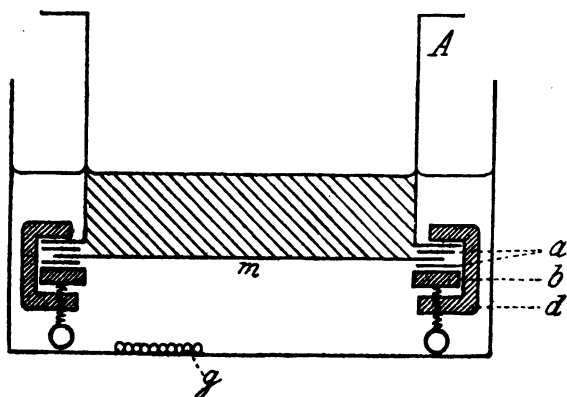
	Ur- sprüngliche Lösung	Erstes Dialysat	Zweites Dialysat	Drittes Dialysat	Rückstand im Schlauch
Quebracho	8.77	9.84	9.71	8.54	7.72
Kastanie	8.38	9.93	8.00	8.40	7.36
Eichenholz	7.24	8.00	8.60	7.20	6.05
Fichtenrinde	6.30	6.79	7.86	6.60	5.06
Eichenrinde	6.77	6.70	6.94	7.57	5.60
Mangrove	7.34	10.77	7.62	7.49	6.98
Mimosa	6.91	8.28	8.32	6.82	6.03
Valonea	7.26	8.45	8.10	7.92	5.63
Tannin	10.64	12.29	11.22	11.32	10.09

Uebereinstimmend wurde beobachtet, dass der Permanganat-Verbrauch im ersten Dialysat grösser und im Schlauch-Rückstand kleiner ist als in der ursprünglichen Lösung.

Hiermit soll die Besprechung der ersten Versuchsreihe beendet sein. Weitere Schlussfolgerungen besonders bezüglich des Vergleichs verschiedener Gerbmaterien wurden aus den erhaltenen Daten deshalb nicht gezogen, weil sich im Laufe des Arbeitens herausstellte, dass die Permeabilität der Schläuche mit deren Alter zunahm; während nämlich zwei zu gleicher Zeit angestellte Parallelversuche sehr gute Uebereinstimmung zeigten, war dies bei Versuchen, die mit einem Zwischenraum von Monaten angestellt waren, nicht der Fall.

2. Versuchsreihe.

Das für diese Versuchsreihe verwendete Pergament zeigte nicht die Veränderlichkeit des Alters, die bei den Pergament-Schläuchen der 1. Serie



beobachtet wurde. Deshalb sollen nur diese Zahlen für die vergleichende Studie der verschiedenen Gerbstoffe herangezogen werden.

„Der verwendete Apparat ist aus vorstehender Figur leicht verständlich. A ist ein gewöhnlicher, beiderseits offener Dialysierzylinder. (Durchmesser 10 cm.) Mitteltst zweier Kautschukringe a, des versilberten Messingringes b und der Klemmen d wurde die Membran m an den Zylinder befestigt. Die Kautschukringe waren 1 mm, der Metallring 5 mm stark. Der innere Durchmesser der Ringe, gleich jenem des Zylinders, war 10 cm, der äussere 12.5 cm. Die Klemmen waren einfache Léclanché-Klemmen, die passend abgeschliffen waren.

Jene Stellen der Klemmen, die mit dem Glase in Berührung waren, wurden mit einem Stück Gummischlauch überzogen, um das Glas zu schützen. Die Klemmen waren ebenso wie die Ringe schwer versilbert. Es hatte sich aus Vorversuchen ergeben, dass Silber durch Gerbstofflösungen gar nicht angegriffen wird. Als Dialysiermembran diente dünnes fehlerfreies Pergamentpapier. Da der innere freie Durchmesser desselben 10 cm betrug, so war die wirksame Oberfläche jedesmal 78.51 cm².

Die Pergamente wurden feucht beschnitten, sodann mit destilliertem Wasser gewaschen, über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Beim Trocknen rollen sie sich zusammen und können vor dem Wägen in lange Wägeläschen verschlossen werden. Vor dem Gebrauch wurden sie befeuchtet, zwischen Filtrierpapier abgepresst und feucht aufgespannt.

Der adjustierte Zylinder stand vermittelt der Klemmschrauben in einer zylindrischen Glasschale vom Durchmesser 15 cm. Die Grössenverhältnisse ergaben sich dann so, dass einer Innenflüssigkeit von 150 c. c., eine Aussenflüssigkeit von 650 c. c. derart entsprach, dass das Ausseniveau um ganz geringes niedriger war als das innere. Durch Zugabe von Glasperlen (g) wurde die Niveaudifferenz ausgeglichen, was sich recht gut beobachten liess. Die 150 c. c. Innenflüssigkeit waren 1.75%ige Gerbstofflösungen, die Aussenflüssigkeit war Wasser. Die Lösungen waren alle chloroformiert. Die Temperatur schwankte während des Versuches zwischen 15 und 20° Celsius. Die Gleichmässigkeit der Temperatur ist deshalb erforderlich, weil die Temperatur auf den Diffusionsprozess von grossem Einflusse ist. Nach dem fünften Tage wurde die Dialyse unterbrochen und die Aussenflüssigkeit (das Dialysat), die Innenflüssigkeit (der Rest) und das Pergament untersucht: Dialysat und Rest wurden, ebenso wie die ursprünglich verwendete Lösung analysiert, das Pergament wie vor dem Gebrauch getrocknet und gewogen.“

Tabelle II enthält die erhaltenen Daten.

Aus diesen Zahlen ergeben sich folgende Gesetzmässigkeiten:

1. Die Nichtgerbstoffe zeigen ein viel grösseres Diffusionsvermögen als die Gerbstoffe (in Uebereinstimmung mit der 1. Versuchsreihe), was durch den weniger kolloiden und zum Teil krystalloiden Charakter der Nichtgerbstoffe seine Erklärung findet.

2. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Gerbstoffe ist bei verschiedenen Gerbmaterien recht verschieden. Tabelle III zeigt eine diesbezügliche Zusammenstellung. Ein Zusammenhang zwischen Diffusionsvermögen und physiologischer Herkunft oder chemischer Beschaffenheit (Pyrogallol- oder Protocatechu-Gerbstoffe) ist nicht ersichtlich. Um zu zeigen, ob der Nichtgerbstoffgehalt der Gerbmaterien auf diese Zahlen von Einfluss ist, wurden in die Tabelle auch diese Nichtgerbstoffgehalte aufgenommen.

Man sieht, dass von einem Parallelismus kaum gesprochen werden kann. Und es werden auch später Beobachtungen mitgeteilt werden, welche gegen eine Beeinflussung des Diffusionsvermögens der Gerbstoffe durch anwesende Nichtgerbstoffe sprechen. Eine solche Beeinflussung wäre ganz gut denkbar; denn es gibt viele Fälle, wo das Dialysiervermögen kolloider Stoffe durch

TABELLE II.

	Es enthielt	Gesamt- Rückstand g	Gerb- stoff g	Nicht- gerb- stoff g	Gerbstoff in % von ursprüngl. vorhandenem Gerbstoff	Nichtgerbstoff in % von ur- sprüngl. vorh. Nichtgerbstoff
Tannin (Mittel aus drei gut übereinstimmenden Versuchen.)	Ursprüngl. Lösung	2.6194	2.4568	0.1627	100.00	100.00
	Dialysat.	0.1651	0.1031	0.0620	4.20	38.10
	Rest	2.3608	2.2687	0.0921	92.34	56.61
	Pergament	0.0867	—	—	—	—
	Summe . .	2.6126	2.3710	0.1541	96.45	94.71
Mangrove (Mittel aus zwei gut übereinstimmenden Versuchen.)	Ursprüngl. Lösung	2.6526	2.2257	0.4269	100.00	100.00
	Dialysat.	0.3219	0.1086	0.2134	4.88	49.98
	Rest	2.3312	2.1453	0.1859	96.39	43.55
	Pergament. . . .	0.0132	—	—	—	—
	Summe . .	2.6663	2.2539	0.3993	101.27	93.53
Malet (Mittel aus zwei gut übereinstimmenden Versuchen.)	Ursprüngl. Lösung	2.6382	2.1861	0.4521	100.00	100.00
	Dialysat.	0.2992	0.1142	0.1850	5.22	40.91
	Rest	2.3506	2.0303	0.3203	92.67	70.84
	Pergament. . . .	0.0204	—	—	—	—
	Summe . .	2.6702	2.1445	0.5053	97.89	111.75
Eichenrinde	Ursprüngl. Lösung	2.6880	1.4356	1.2524	100.00	100.00
	Dialysat.	0.6910	0.1234	0.5673	8.62	45.29
	Rest	1.9776	1.1834	0.7942	82.43	63.42
	Pergament. . . .	0.0232	—	—	—	—
	Summe . .	2.6918	1.3071	1.3615	91.05	108.71
Quebracho (Mittel aus zwei übereinstimmenden Versuchen.)	Ursprüngl. Lösung	2.6346	2.3275	0.3071	100.00	100.00
	Dialysat.	0.3358	0.2365	0.0993	10.16	32.33
	Rest	2.2766	2.0455	0.2311	87.89	75.25
	Pergament. . . .	0.0404	—	—	—	—
	Summe . .	2.6528	2.2820	0.3304	98.05	107.58
Eichenholz	Ursprüngl. Lösung	2.6070	1.6607	0.9463	100.00	100.00
	Dialysat.	0.5603	0.1793	0.3810	10.79	40.26
	Rest	2.0060	1.3406	0.6654	80.72	70.31
	Pergament. . . .	0.0169	—	—	—	—
	Summe . .	2.5832	1.5199	1.0464	91.51	110.57

TABELLE II (Fortsetzung).

	Es enthielt	Gesamt- Rückstand g	Gerbstoff g	Nicht- gerbstoffe g	Gerbstoff in % von ursprüngl. vorhandenem Gerbstoff.	Nichtgerbstoff in % von ur- sprügl. vorh. Nichtgerbstoff
Mimosa	Ursprüngl. Lösung	2.6448	1.9119	0.7329	100.00	100.00
	Dialysat.	0.5551	0.2349	0.3202	12.29	43.69
	Rest	2.0348	1.6104	0.4244	84.24	57.91
	Pergament.	0.0523	—	—	—	—
	Summe . .	2.6422	1.8453	0.7446	96.53	101.60
Valonea	Ursprüngl. Lösung	2.6220	1.8015	0.8205	100.00	100.00
	Dialysat.	0.5577	0.2557	0.3020	14.19	36.80
	Rest	1.9628	1.4270	0.5358	79.21	65.30
	Pergament.	0.0191	—	—	—	—
	Summe . .	2.5396	1.6827	0.8378	93.40	102.10
Sumach (Mittel aus zwei übereinstimmenden Versuchen.)	Ursprüngl. Lösung	2.6139	0.8471	1.7668	100.00	100.00
	Dialysat.	1.1968	0.1285	1.0682	15.18	60.46
	Rest	1.4074	0.7104	0.6970	83.85	39.55
	Pergament.	0.0210	—	—	—	—
	Summe . .	2.6252	0.8389	1.7652	99.03	100.01
Kastanienholz (Mittel aus zwei gut übereinstimmenden Versuchen.)	Ursprüngl. Lösung	2.5344	1.6648	0.8696	100.00	100.00
	Dialysat.	0.5855	0.2945	0.2910	17.69	33.47
	Rest	1.9142	1.3672	0.5471	82.12	62.90
	Pergament.	0.0277	—	—	—	—
	Summe . .	2.5274	1.6617	0.8381	99.81	96.87
Myrobalanen	Ursprüngl. Lösung	2.6196	1.4054	1.2143	100.00	100.00
	Dialysat.	0.8405	0.2695	0.5710	19.18	47.02
	Rest	1.7688	1.0845	0.6843	77.17	56.35
	Pergament.	0.0432	—	—	—	—
	Summe . .	2.6525	1.3540	1.2533	96.35	103.37
Fichtenrinde	Ursprüngl. Lösung	2.6190	1.1881	1.4309	100.00	100.00
	Dialysat.	0.8990	0.2389	0.6601	20.11	46.13
	Rest	1.7164	0.9338	0.7826	78.60	54.69
	Pergament.	0.0399	—	—	—	—
	Summe . .	2.6553	1.1727	1.4427	98.71	100.82

TABELLE III.

	Gerbstoff im Dialysat (in % vom Gesamt-Gerbstoff)	Nichtgerbstoffe in der ursprüngl. Lösung (in % vom Gesamt-Rückstand)
Tannin	4.20	6.21
Mangrove	4.88	16.09
Malet	5.22	17.14
Eichenrinde	8.62	46.59
Quebracho	10.16	11.96
Eichenholz	10.79	36.30
Mimosa	12.29	27.71
Valonea	14.19	31.29
Sumach	15.18	67.59
Kastanienholz	17.69	34.31
Myrobalanen	19.18	46.35
Fichte	20.11	54.63

Krystalloide erhöht wird (z. B. im Falle von Kieselsäure und Titansäure durch die Anwesenheit von Kochsalz).

Im Anschlusse an obige Tabelle möge noch erwähnt sein, dass die hier erhaltenen Daten in guter Uebereinstimmung stehen mit den Erfahrungen des praktischen Gerbers. Fichte, Myrobalanen, Kastanien und Sumach gelten auch in der Gerbereipraxis als rasch gerbende, Mangrove, Malet und Eichenrinde als langsam gerbende Materialien. (Es sei aber nicht vergessen, dass das Diffusionsvermögen nur einen der vielen Faktoren bildet, aus denen der Gerbakt zusammengesetzt ist).

In weiterer Uebereinstimmung mit der Praxis steht der beträchtliche Unterschied, der zwischen dem Dialysiervermögen von Kastanien und Eichenholz gefunden wurde. Die grosse Aehnlichkeit dieser beiden Gerbstoffe in Bezug auf ihre chemischen Reaktionen ist bekannt; die verschiedene Verwendung, welche sie von Seiten des Praktikers finden, erhält durch die gefundenen Zahlen (17.7 für Kastanien, 10.8 für Eichenholz) ihre Erklärung.

3. Die Nichtgerbstoffe der verschiedenen Gerbmaterien zeigen keine so grossen Unterschiede in ihrem Diffusionsvermögen wie die Gerbstoffe.

(Fortsetzung folgt.)

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 405.

Collegium.

23. IV. 1910.

Ueber das Diffusionsvermögen vegetabilischer Gerbstoffe.

The dialytic properties of vegetable tannins.

Sur la puissance de diffusion des matières tannantes végétales.

Von FRANZ NEUNER und EDMUND STIASNY.

(Fortsetzung.)

Wenn man das Diffusionsvermögen der Nichtgerbstoffe vergleicht, (Tabelle IV) so ergibt sich eine andere Reihenfolge als in Tabelle III.

TABELLE IV.

	Nichtgerbstoff im Dialysat (in % vom Gesamt-Nicht- gerbstoff)
Quebracho	32.33
Kastanienholz	33.47
Valonea	36.80
Eichenholz	40.96
Malet	40.91
Mimosa	43.69
Eichenrinde	45.29
Fichtenrinde	46.13
Myrobalanen	47.02
Mangrove	49.98
Sumach	60.46

4. Die in der 1. Versuchsreihe gemachte Beobachtung, dass während des Dialysiervorgangs eine hydrolytische Spaltung der Gerbstoffe in Nichtgerbstoffe stattfindet, wurde neuerlich bestätigt. Tabelle V zeigt einige Beispiele hierfür. Die Zahlen der Nichtgerbstoff-Reihe sind in der Weise erhalten, dass die Summe von Nichtgerbstoffen im Dialysat und im Rest ausgedrückt wurde in Prozenten der ursprünglich vorhandenen Nichtgerbstoffe. Analoges gilt für die Zahlen der Gerbstoff-Reihe.

TABELLE V.

	Nichtgerbstoffe nach der Dialyse in % der Nichtgerbstoffe vor der Dialyse	Gerbstoffe nach der Dialyse in % der Gerbstoffe vor der Dialyse
Eichenholz	110.57	91.51
Eichenrinde	108.71	91.05
Malet	111.75	97.89
Myrobalanen	103.37	96.35
Valonea	102.10	93.40

Wir haben uns überzeugt, dass diese Gerbstofflösungen bei paralleler Aufbewahrung (ohne Kontakt mit einer Membran) keine Veränderungen in ihren Analysen-Ergebnissen zeigten. Es scheint also, dass die Membran katalytisch wirkt, d. h. Vorgänge befördert, die sonst nur sehr langsam verlaufen würden. Dies möge als eine Stütze für die Auffassung angesehen werden, dass auch bei der Gerbung die Hautfaser katalytischen Einfluss nimmt auf sekundäre Aenderungen des adsorbierten Gerbstoffs.¹⁾

4. Verhalten einiger dialysierter Gerbstoff-Lösungen in Bezug auf Löslichkeit des Gerbstoffs und Aufnahme desselben durch Hautpulver.

Werden die 1.75%igen Lösungen von Eichenrinde, Ulmo, Samach und Valonea dialysiert, so trübt sich die Innenflüssigkeit stark. Dasselbe ist bei der Dialyse von 10%iger Kastanienlösung der Fall.

Für Valonea könnte man in der Bildung von Ellagsäure eine Erklärung finden, bei den anderen Beispielen aber versagt ein solcher Erklärungsversuch. Auch haben Parallelversuche gezeigt, dass die durch gleiche Zeiten in Glasgefäßen aufbewahrten Lösungen klar blieben. Man muss also die Ursache der Trübung in der Entfernung der leicht diffundierbaren Anteile suchen. Es scheint die Löslichkeit der kolloiden Anteile der Gerbstofflösung durch die Anwesenheit weniger kolloider resp. kristalloider Anteile erhöht zu werden.

Analoge Beispiele von Löslichkeitsbeeinflussung kolloider Stoffe durch geringe Mengen von Kristalloiden sind ja bekannt. Viele Kolloide (z. B. Kieselsäure und manche Eiweisstoffe) flocken aus, wenn man sie durch Dialyse von kristalloiden Verunreinigungen befreit.

Die trüben, dialysierten Gerbstofflösungen zeigen nun noch ein weiteres bemerkenswertes Verhalten: sie lassen sich viel langsamer und z. T. überhaupt nicht vollständig entgerben. Besonders bei Ulmo und bei gealterten und dann dialysierten Mangrovelösungen war diese Schwierigkeit des Entgerbens, selbst bei stark erhöhter Hautpulvergabe zu verzeichnen. Diese wiederholt gemachten Beobachtungen werfen ein interessantes Licht auf die Bedeutung der Nichtgerbstoffe bei der Gerbung, wobei diese Mitwirkung nicht — wie gewöhnlich angenommen wird — als direkte Adsorption, sondern als Beeinflussung der Adsorption der Gerbstoffe zu Tage tritt.²⁾

5 Einfluss der Konzentration der Gerbstofflösung auf das Diffusionsvermögen der Gerbstoffe.

Es wurden Lösungen mit ca. 0.875% und ca. 10% Gesamtrückstand der Dialyse unterworfen und die Ergebnisse mit denen der 1.75%igen Lösungen verglichen. Tabelle VI gibt eine diesbezügliche Zusammenstellung.

In den letzten Vertikalreihen der Tabelle sind die diffundierten Gerbstoffe in Prozenten der ursprünglich vorhandenen Gerbstoffe, und die diffundierten Nichtgerbstoffe in Prozenten der ursprünglich vorhandenen Nichtgerbstoffe angegeben.

Es zeigt sich deutlich, dass die Konzentration der Lösung von grossem Einfluss ist auf die Diffusion der Gerbstoffe. Je konzentrierter die Lösung, desto geringer ist die relative Menge der diffundierenden Gerbstoffe. Bei den Nichtgerbstoffen ist ein ähnlicher bestimmender Einfluss nicht vorhanden.

¹⁾ Collegium I. c.

²⁾ Die weitere Untersuchung dieser Verhältnisse ist in Angriff genommen.

TABELLE VI.

	Die ursprüngliche Gerbstoff- lösung enthielt in 100 c. c.		Das Dialysat enthielt	
	Gesamt- Rückstand g	Gerbstoff g	Gerbstoff in % von ursprüngl. vorhandenem Gerbstoff	Nichtgerbstoff in % von ursprünglich vorhandenem Nichtgerbstoff
Quebracho {	0.860	0.749	14.92	27.84
	1.756	1.551	10.16	32.33
	9.177	8.107	4.43	32.21
Kastanie {	1.690	1.100	17.69	33.47
	9.957	6.595	6.77	22.53
Myrobalanen {	0.655	0.449	23.23	44.92
	1.740	0.933	19.16	47.02
Tannin {	1.739	1.631	4.20	38.10
	10.300	9.746	1.58	42.60
Mangrove {	0.885	0.746	4.63	49.02
	1.775	1.489	4.88	49.98

Von den untersuchten Gerbstofflösungen gab nur Mangrove ein abweichendes Verhalten, insofern als innerhalb der beobachteten Konzentrations-Grenzen keine Verschiedenheit im Diffusionsvermögen des Gerbstoffes beobachtet wurde.

Man sieht also, dass verdünnte Gerbstofflösungen im Allgemeinen einen weniger kolloiden Charakter aufweisen als konzentrierte; und man erkennt leicht die Nutzenanwendung in der Gerberei, mit verdünnteren, besser diffundierenden Lösungen zu beginnen und mit konzentrierteren die Gerbung zu beenden. In diesem letzteren Stadium der Gerbung wird es sich auch mehr um kapillare Infiltration und weniger um Diffusion handeln, da aus dem mehr homogenen Gebilde der geschwellten Blösse ein differenzierteres System mehr isolierter, angeregter Fasern entstanden ist.

Die beobachtete Abhängigkeit des Diffusionsvermögens (resp. Kolloidcharakter) von der Verdünnung findet in der Kolloidchemie mehrfache Analogiefälle. So beobachtete Smits,¹⁾ dass Seifenlösungen durch erhöhte Konzentration an Kolloidcharakter zunehmen.

6. Einfluss des Alterns der Gerbstofflösungen auf das Diffusionsvermögen der Gerbstoffe.

Es ist eine bekannte Tatsache, dass die Eigenschaften vieler Kolloide durch Altern verändert werden. Wie aus Tabelle VII hervorgeht, gilt dieser Einfluss des Alterns auch für die vegetabilischen Gerbstoffe; und zwar wird das Diffusionsvermögen der Gerbstoffe verringert.

Die Konzentration der verwendeten Gerbstofflösungen war — wenn nicht anders angegeben — 1.75 %.

¹⁾ Smits, Zeitschrift f. physikalische Chemie 45. S. 608, 1908. Siehe auch Lewites Kolloid. Zeitschrift II. S. 209, 1908.

TABELLE VII.

	Das Dialysat enthielt		Zeit des Alterns
	bei frischen Lösungen	bei gealterten Lösungen	
	Gerbstoff in % von ursprünglich vorhand. Gerbstoff	Gerbstoff in % von ursprünglich vorhand. Gerbstoff	
Tannin	4.41	0.00	2 Monate
Mangrove (0.875%ig)	4.63	0.00	4 Wochen
Mangrove . . .	4.88	2.76	4 Monate
Kastanie . . .	16.4	9.5	6 Wochen
Quebracho . . .	10.7	9.1	3 Monate
Eichenholz . .	10.8	11.7	4 Monate

Besonders bemerkenswert erscheint das Verhalten von 1.75%iger Tanninlösung und 0.875%iger Mangrovelösung, welch' beide durch Altern die Diffusionsfähigkeit ihrer Gerbstoffe vollkommen zu verlieren scheinen. Aber auch bei den anderen Lösungen trat — mit Ausnahme von Eichenholz — eine beträchtliche Verringerung des Dialysiervermögens ein, wobei die einzelnen Gerbstoffe spezifische Empfindlichkeit gegenüber dem Alter aufweisen.

Das abweichende Verhalten der Eichenholzlösung erklärt sich dadurch, dass während der Zeit des Alterns lebhafte Sedimentation eingetreten war. In der gealterten Lösung betrug der Gerbstoffgehalt nur 50.7% vom Gesamt-rückstand, in der frischen dagegen 63.7%. (Bei den anderen Gerbstofflösungen war dieses Verhältnis während des Alterns ziemlich konstant geblieben.) Man hat also in der gealterten Eichenholzlösung einen viel höheren Procentsatz leichter diffundierender Teilchen, da ja eben die grösseren, langsam diffundierenden ausgeschieden wurden. Dementsprechend zeigt sich auch die relative Menge des ins Dialysat wandernden Gerbstoffes erhöht.

Bezüglich der gealterten Mangrovelösungen sei noch erwähnt, dass der dialysierte Rückstand durch Hautpulver nicht entgerbt werden konnte (siehe S. 138 u. 139). Es scheint also, dass der gealterte Gerbstoff schwieriger adsorbiert wird, als der frisch gelöste, was besonders hervortritt, wenn die Lösung durch Dialyse ihren leicht diffundierenden Anteil verloren hat.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass bei allen untersuchten Lösungen eine erhöhte Empfindlichkeit der Gerbstoffe zu Tage trat; denn bei der Summenbildung (siehe S. 137) zeigte sich, dass in den gealterten Lösungen während der Dialyse mehr Nichtgerbstoffe auf Kosten der Gerbstoffe gebildet wurden, als in den frisch bereiteten Lösungen.

Es wurde nun auch versucht, das Diffusionsvermögen gealterter Gerbstofflösungen durch Aufspalten der — während des Alterns wahrscheinlich gebildeten — grösseren Kolloid-Komplexe wieder zu steigern. Dies sollte durch mehrstündiges Kochen der gealterten Lösungen am Rückfluss-Kühler bewirkt werden. Von den diesbezüglichen Versuchen seien nur jene mitgeteilt, bei denen ein Parallelversuch mit frischen Brühen zeigte, dass ein nennenswerter

Verlust an Gerbstoff durch das Kochen nicht zu befürchten ist. Tabelle VIII enthält die diesbezüglichen Resultate.

TABELLE VIII.

	Das Dialysat enthielt Gerbstoff in % von ursprünglich vor- handenem Gerbstoff
Quebracho: Frische Lösung	10.66
Gealterte Lösung	9.1
Nach dem Kochen u. Abkühlen	10.00
Kastanie: Frische Lösung	16.4
Gealterte Lösung	9.5
Nach dem Kochen und Abkühlen	11.6

Es scheint also wirklich durch das Erhitzen eine teilweise Rückbildung zu erfolgen.

7. Einfluss der Extraktions-Temperatur auf das Diffusionsvermögen der Gerbstoffe.

Die Ergebnisse, welche beim Kochen gealterter Lösungen erhalten wurden, veranlassten uns, auch die Art der Gerbstoff-Extraktion in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen. Es wurden allerdings nur einige wenige Versuche und zwar mit Tannin angestellt. Die Tanninlösungen wurden

- durch Lösen von Tannin in der Kälte,
- durch zweistündiges Digerieren von Tannin bei 70—80°,
- durch Uebergießen von Tannin mit siedendem Wasser hergestellt und nach dem Abkühlen der Dialyse unterworfen.

Die Resultate sind in Tabelle IX zusammengestellt und zeigen, dass tatsächlich der vermutete Einfluss der Lösungstemperatur stattfindet. Die Differenzen sind mit Rücksicht auf die bei Tannin (bei Wiederholungen) stets erhaltene gute Uebereinstimmung der Resultate als ausreichend zu bezeichnen.

TABELLE IX.

Lösungs- Tem- peratur	Die ursprüngliche Tanninlösung enthielt			Das Dialysat enthielt	
	g Ges.-Rück- stand	g Gerbstoff	g Nichtgerb- stoff	Gerbstoff in %, v. ursprünglich vorhandenem Gerbstoff	Nichtgerbstoff in %, von ur- sprügl. vorh. Nichtgerbstoff
a) 15°C	2.6046	2.4717	0.1329	3.67	35.44
b) 70-80°C	2.6194	2.4568	0.1627	4.20	38.10
c) 100°C	2.6196	2.4763	0.1432	4.41	32.90

[Die Nicht-Gerbstoff-Zahlen des Dialysats sind als übereinstimmend anzusehen, da bei den geringen absoluten Nichtgerbstoffmengen der unvermeidliche Versuchsfehler in den Prozent-Zahlen stark vergrößert erscheint.]

8. Dialysierversuche mit Lösungen vorbehandelter Gerbextrakte.

Es sollte geprüft werden, ob die üblichen Methoden der Klärung und Löslichmachung von Gerbextrakten auf das Diffusionsvermögen der Gerbstoffe von Einfluss sind.

Zur Untersuchung gelangten Quebracho-Extrakt, der im Laboratorium mit verschiedenen Mengen Natriumbisulfit behandelt war, und Eichenholz-Extrakt, der durch Klären mit Blut bereitet wurde.

Was die sulfitierten Quebracho-Extrakte betrifft, so ist aus Tabelle X zu entnehmen, dass das Diffusionsvermögen des Gerbstoffes durch das Sulfittieren verringert wird, u. zw. umso mehr, je stärker die Extrakte sulfittiert werden. Dieses Ergebnis steht in Widerspruch mit der üblichen Auffassung, dass sulfitierte Extrakte rascher gerben und vor allem viel rascher die Haut durchdringen (durchfärben) als unsulfitierte. Nach den hier mitgeteilten Zahlen dürfte diese Anschauung durch das Eindringen der Nichtgerbstoffe entstanden sein. Dass die Gerbstoffe der sulfitierten Extrakte ein geringeres Diffusionsvermögen aufweisen, ist vielleicht so zu erklären, dass durch das Sulfittieren auch jene hochkolloiden, wenig löslichen Teile in Lösung gebracht werden, die im gewöhnlichen Extrakt beim Abkühlen der Brühe zur Abscheidung gelangen; und dass diese langsam diffundierenden Teilchen den Procentsatz der dialysierenden Gerbstoffmenge herabdrücken.

Beim Eichenholz ist es gerade umgekehrt. Da wird der hochkolloide, wenig lösliche Anteil durch die Blut-Klärung ganz oder teilweise entfernt und dadurch die relative Menge des leichter diffundierenden Anteils erhöht; [ganz ähnlich und nur noch wirksamer, als dies durch freiwillige Sedimentierung geschieht (s. S. 140)]. Deshalb zeigt der geklärte Eichenholz-Extrakt ein höheres Diffusionsvermögen des Gerbstoffes als der ungeklärte Saft.

TABELLE X.

	Die ursprüngliche Gerbstoff- lösung enthielt			Das Dialysat enthielt	
	g Gesamt- Rückstand	g Gerbstoff	g Nichtgerb- stoff	Gerbstoff in % v. ursprünglich vorhandenem Gerbstoff	Nichtgerbstoff in % von ur- sprügl. vorh. Nichtgerbstoff
Quebracho:					
nicht sulfittiert	2.6346	2.3275	0.3071	10.16	32.33
schwach „	2.6340	2.1913	0.4427	8.90	42.92
stark „	2.6298	1.9873	0.6425	7.27	52.88
Eichenholz:					
nicht geklärt	2.6070	1.6607	0.9463	10.79	40.26
mit Blut geklärt	2.6208	1.4359	1.1849	13.80	35.14

9. Dialysierversuche mit Gerbstoffmischungen.

Die Mischungen wurden so vorgenommen, dass gleiche Teile der verschiedenen Komponenten gemengt und vor der Dialyse noch ein bis zwei Tage stehen gelassen wurden. In dieser Zeit trat bei einigen von ihnen eine kleine Sedimentation ein, die vor der Dialyse filtriert wurde.

Es sollte durch diese Dialysiersversuche geprüft werden, ob sich die Gerbstoffe in Mischungen ebenso verhalten wie in Einzellösung oder ob eine gegenseitige Beeinflussung der Mischungs-Komponenten stattfindet. Im ersten Falle sollte das Dialysat dem arithmetischen Mittel der Komponenten entsprechen, im letzteren Falle sollten die ins Dialysat gehenden Gerbstoffmengen grösser oder kleiner sein als dieses Mittel. Es wurden alle diese Möglichkeiten beobachtet, wie aus Tabelle XI hervorgeht.

TABELLE XI.

	Das Dialysat enthält		Arithmetisches Mittel der Komponenten		
	Gerbstoff in % v. ursprünglich vorhandenem Gerbstoff (a)	Nichtgerbstoff in % von ursprünglich vorhandenem Nichtgerbstoff (b)	Gerbstoff (b)	Nichtgerbstoff	
Kastanie + Mangrove	9.85	39.08	10.02	41.43	a=b
dto.	10.39	39.86	10.36	38.90	
Eichenholz + Kastanie	13.46	44.40	15.03	43.54	a < b
dto.	12.43	34.24	14.30	38.72	
Quebracho + Mangrove	9.04	46.71	7.58	42.59	a > b
(wiederholt)	9.29	47.65	7.58	42.59	
Quebracho + Myrobalanen	17.62	46.32	13.56	44.05	a > b
Quebracho + Myrobalanen + Mangrove	11.50	51.57	10.31	45.36	a > b

Eine allgemeine Gesetzmässigkeit lässt sich aus diesen Zahlen nicht ableiten; es wäre höchstens zu sagen, dass Quebracho als Komponent die Diffusionsfähigkeit der Mischung zu steigern scheint.

Wir haben nun die Verhältnisse bei der Dialyse von Mischungen noch weiter untersucht, in der Absicht, das Verhältnis der Komponenten im Dialysat kennen zu lernen.

Zu diesem Zwecke wurde das Verhalten der Gerbstoffe gegen Formaldehyd und Salzsäure herangezogen, ¹⁾ wonach bekanntlich Gerbstoffe und gerbstoffähnliche Nichtgerbstoffe der Protocatechu-Reihe vollständig gefällt werden, während Eichenholz und Kastanienholz nicht gefällt werden (resp. beim Abkühlen des klaren Reaktionsgemisches nur unbedeutende Fällungen geben).

Wird z. B. ein Gemisch von Quebracho und Kastanie der Reaktion unterworfen, so entspricht die Formaldehydfällung dem Anteil an Quebracho, während der Gesamt-Rückstand der Lösung als Quebracho + Kastanien anzusprechen ist. Das Verhältnis dieser beiden Grössen, also der Quotient

$$\frac{\text{Formaldehyd-Fällung}}{\text{Gesamt-Rückstand}}$$

ist also ein Mass für den im Gemisch vorhandenen Protocatechugerbstoff (Quebracho). Nimmt dieses Verhältnis im Pergamentsack allmählich zu, so bedeutet dies eine Anreicherung des Protocatechugerbstoffs; nimmt es ab, so

¹⁾ „Der Gerber“ 31, S. 186, 1905.

bedeutet dies eine Anreicherung des Pyrogallolgerbstoffs; bleibt es konstant, so zeigt dies ein gleichmässiges Diffundieren beider Komponenten. Absolut korrekt sind diese Verhältniszahlen nicht, da stets etwas Pyrogallolgerbstoff von der Formaldehydfällung des Protocatechugerbstoffs mitgerissen wird¹⁾; aber die Tendenz in der Aenderung des Faktors wird dadurch nicht verschleiert. Tabelle XII zeigt die bei mehreren Mischungen erhaltenen Ergebnisse.

(Schluss folgt.)

Eine abgeänderte Methode zur Bestimmung des Degrasbildners in Moëllons und Fettgemischen.

A modified method for determination of degreas-former in moellons and mixed greases. — Une méthode modifiée de la détermination du dégragène dans le moëllon et les mélanges de graisses.

Von Dr. W. FAHRION.

Bei der Redaktion eingelaufen am 8. IV. 1910.

Zu dem, unter obigem Titel in No. 402 des Collegiums erschienenen Artikel von Levi und Manuel gestatte ich mir, folgendes zu bemerken.

Es ist vollkommen richtig, dass auch das Wollfett petrolätherunlösliche Oxyssäuren enthält und dass daher, da man unter „Degrasbildner“ nur die Oxyssäuren aus Tran versteht, die übliche Bestimmungsweise in wollfetthaltigem Degras etwas zu hohe Resultate gibt. Es ist dagegen sehr zweifelhaft, ob der Vorschlag von Levi und Manuel irgend einen Fortschritt bedeutet. Ein neues Prinzip bringt er jedenfalls nicht, denn schon F. Jean, der Entdecker des „Degrasbildners“, von dem auch der Name stammt, hat erkannt, dass derselbe im Gegensatz zu den Fettsäuren durch Kochsalz nicht aussalzbar ist und hat diesen Umstand zu seiner Abscheidung und Bestimmung benützt. Dass überschüssiges Aetznatron ebenfalls, aber in geringerem Masse als Kochsalz, aussalzend wirkt, ist auch eine seit langem bekannte Tatsache. Auffallen muss nur, dass L. und M. zuerst mit alkoholischer Kalilauge verseifen, deren Ueberschuss mit Essigsäure abstumpfen und hierauf Natronlauge, wie viel, wird nicht gesagt, zusetzen. Wäre es nicht einfacher, direkt mit überschüssiger alkoholischer Natronlauge zu verseifen? Auffallen muss ferner, dass L. und M. ihre vermeintlich neue Methode nicht zunächst auf ihren Standard-Moëllon mit 11,5% Degrasbildner anwandten. Sie hätten dann allerdings weniger als 11,5% gefunden, denn, wie ich schon vor Jahren²⁾ gezeigt habe, ist die Trennung von Fettsäuren und Oxyssäuren durch Aussalzen keine quantitative, vielmehr wird immer ein gewisser Prozentsatz von letzteren mit ausgesalzen. Dieser Fehlerquelle ist es zuzuschreiben, dass L. und M. in den selber hergestellten Gemischen annähernd den berechneten Gehalt fanden. Es wäre aber gut gewesen, wenn sie auch in den ausgesalzenen Seifen die petrolätherunlöslichen Oxyssäuren bestimmt und daraufhin geprüft hätten, ob sie in der Tat ausschliesslich aus dem Wollfett stammen. Ueberhaupt wäre den Publikationen von L. und M. etwas mehr Gründlichkeit und Literaturkenntnis zu wünschen.

¹⁾ „Collegium“ 1908 S. 419.

²⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1902, S. 1262.

No. 406.

Collegium.

30. IV. 1910.

Ueber das Diffusionsvermögen vegetabilischer Gerbstoffe.

The dialytic properties of vegetable tannins.

Sur la puissance de diffusion des matières tannantes végétales.

Von FRANZ NEUNER und EDMUND STIASNY.

(Schluss.)

Die Mischungen bestanden aus gleichen Teilen zweiprozentiger Lösungen der betreffenden Gerbstoffe. 300 c.c. dieser Mischungen wurden nach 1–2 tägigem Stehen (und event. filtrieren von geringen Ausflockungen) in einen Pergamentsack gebracht und diesen in ein mit 2 l Wasser gefülltes Gefäß gehängt. Nach je 24, 69 und 141 Stunden wurden dem Pergamentsack Proben entnommen, welche auf Gesamt-Rückstand und Formaldehyd-Fällung geprüft wurden. Die letztere wurde in der Weise vorgenommen, dass 25 c.c. der Lösung mit 25 c.c. Wasser, 10 c.c. Formaldehyd (40%.) und 10 c.c. Salzsäure (1:1) im Erlmeyerkolben 10 Minuten am Rückflusskühler gekocht und dann gut abgekühlt wurden. Die Fällung wurde durch einen Gooch-Tiegel filtriert, mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlor-Reaktion gewaschen und bei 110–120° bis zur Gewichts-Konstanz getrocknet.

Aus den Zahlen der Tabelle XII ist Folgendes zu entnehmen:

Aus der Mischung Eichenholz-Mangrove diffundiert Eichenholz rascher als Mangrove was mit dem Einzelverhalten der Komponenten (siehe Tabelle III) in Einklang steht. Ebenso ergibt sich bei der Dialyse der Gemische Kastanie-Mangrove und Kastanie-Malet, dass Kastanie rascher diffundiert, was mit dem Einzelverhalten der Komponenten übereinstimmt.

Bei den Gemischen Eichenholz-Quebracho und Eichenholz-Mimosa war Konstanz des Faktors $\frac{A}{B}$ zu erwarten, da die Komponenten dieser Gemische annähernd gleiches Einzelverhalten bei der Einzel-Dialyse gezeigt hatten. Diese Erwartung wurde auch durch den Versuch bestätigt. Hingegen fehlt eine solche Uebereinstimmung zwischen dem Einzelverhalten und dem Verhalten in Mischungen bei den Beispielen Kastanie-Quebracho und Eichenholz-Fichte. Bei dem Gemische Kastanie-Quebracho wäre eine Anreicherung von Quebracho im Dialysierschlauch zu erwarten gewesen (also Zunahme des Faktors $\frac{A}{B}$), weil Kastanie ein höheres Diffusionsvermögen gezeigt hatte als Quebracho. Die Zahlen der Tabelle XII zeigen aber völlige Konstanz des Faktors. Dies deutet auf eine gegenseitige Beeinflussung der Komponenten bezüglich des Diffusionsvermögens.

Bei dem Gemische Eichenholz-Fichte wäre eine Anreicherung von Eichenholz im Dialysierschlauch zu erwarten gewesen (also Abnahme des Faktors $\frac{A}{B}$), weil Fichte ein höheres Diffusionsvermögen besitzt als Eichenholz. Die gefundenen Zahlen zeigen aber eine Zunahme des Faktors, was wiederum auf eine gegenseitige Beeinflussung der Komponenten hinweist.

10. Einfluss von Nichtgerbstoffen auf das Diffusionsvermögen der Gerbstoffe. Im Anschluss an Tabelle III (siehe S. 136) wurde gezeigt, dass das Diffusionsvermögen der Gerbstoffe nicht abhängig zu sein scheint von dem

TABELLE XII.

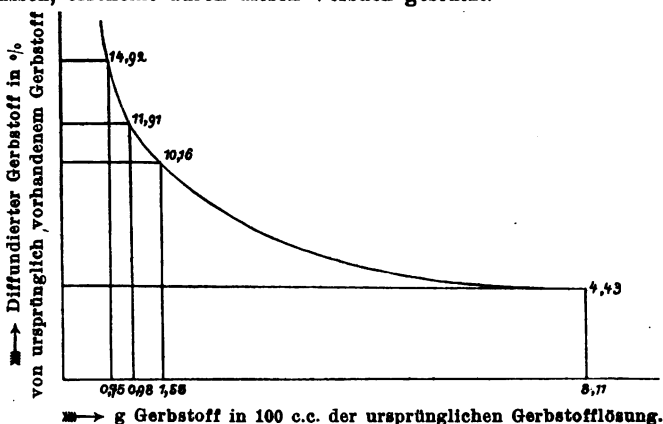
Mischung	Stunden nach Beginn der Dialyse	Formaldehyd- Fällung in g (A)	Gesamt- Rückstand in g (B)	$\frac{A}{B}$
Eichenholz - Mangrove . .	0	0.2789	0.4922	0.566
	24	0.2391	0.3819	0.626
	69	0.2102	0.2989	0.703
	141	0.1619	0.2216	0.731
Eichenholz-Quebracho . .	0	0.2806	0.4778	0.584
	24	0.2104	0.3626	0.580
	141	0.0822	0.1433	0.574
Kastanie - Mangrove . . .	0	0.2787	0.4944	0.563
	24	0.2378	0.3824	0.622
	69	0.2096	0.3082	0.680
	141	0.1660	0.2320	0.715
Kastanie-Malet	0	0.2612	0.4965	0.526
	24	0.2391	0.4394	0.544
	69	0.2212	0.3645	0.607
Kastanie-Quebracho . . .	0	0.3033	0.4940	0.614
	24	0.2606	0.4251	0.613
	69	0.2060	0.3362	0.613
	141	0.1592	0.2570	0.619
Eichenholz-Fichte	0	0.1789	0.4980	0.359
	24	0.1443	0.4102	0.352
	69	0.1210	0.3262	0.371
	141	0.0431	0.0939	0.458
Eichenholz - Mimosa . . .	0	0.2649	0.4995	0.530
	69	0.1724	0.3162	0.545
	141	0.0537	0.1080	0.500

Nichtgerbstoff-Gehalt des Gerbmateri als. Es schien uns notwendig, diese Schlussfolgerung durch einen direkten Versuch zu prüfen. Zu diesem Zwecke wurde eine Quebracho-Lösung mit einer Lösung von Eichenholz-Nichtgerbstoffen versetzt und der Dialyse unterworfen. Das Resultat ist aus Tabelle XIII ersichtlich.

TABELLE XIII.

	Das Dialysat enthielt Gerbstoff in % von ursprünglich vorhandenem Gerbstoff
Quebracho allein	10.16
Quebracho + Eichenholz- Nichtgerbstoffen .	11.91

Aus diesen beiden Zahlen ergibt sich wohl eine Erhöhung der im Dialysat gefundenen Gerbstoffzahlen, doch ist diese Erhöhung nicht auf einen Einfluss der Nichtgerbstoffe, sondern auf die grössere Verdünnung der Lösung zurückzuführen. Dies geht aus der folgenden Figur hervor, in welcher die bei früheren Verdünnungsversuchen erhaltenen Grössen (14.92, 10.16, 4.43) und die laut Tab. XIII gefundene Grösse (11.91) als Ordinaten, die entsprechenden Gerbstoff-Konzentrationen der Quebracho-Lösungen als Abscissen aufgetragen sind. Es ergibt sich eine regelmässig verlaufende Curve. Der Verdünnungsgrad erscheint also als zureichende Begründung für die erhöhte Diffusion, und die obige Ansicht, dass Nichtgerbstoffe die Diffusion der Gerbstoffe nicht beeinflussen, erscheint durch diesen Versuch gestützt.



11. Gewichtszunahme der Pergamente.

Die zur Dialyse verwendeten Pergamente wiesen eine Gewichtszunahme auf, die bei den verschiedenen Gerbstoffen verschieden war. Irgehd ein Zusammenhang mit dem Diffusionsvermögen der Gerbstoffe ist nicht erkennbar. Tabelle XIV enthält die erhaltenen Zahlen.

TABELLE XIV.

Gewichtszunahme der Pergamente in %.	
Mangrove	0.40
Eichenholz	0.65
Sumach	0.75
Valonea	0.75
Malet	0.78
Ulmo	0.83
Eichenrinde	0.87
Kastanie	1.09
Fichte	1.52
Quebracho	1.54
Myrobalanen	1.65
Mimosa	1.98
Tannin	3.31

Kurze Zusammenfassung der Resultate.

1. Nichtgerbstoffe diffundieren wesentlich rascher als Gerbstoffe; eine vollständige Trennung der beiden durch Dialyse ist (mit Ausnahme von Tannin) nicht möglich.

2. Die verschiedenen vegetabilischen Gerbstoffe haben ein beträchtlich verschiedenes Membran-Diffusions-Vermögen. Ein Zusammenhang zwischen Diffusionsvermögen und physiologischer Herkunft oder chemischer Konstitution ist nicht bemerkbar.

3. Einige Gerbstoffe erleiden beim Passieren der Pergament-Membran eine teilweise Aufspaltung in Nichtgerbstoffe.

4. Einige Gerbstofflösungen erleiden durch Dialyse Trübung; es scheint die Löslichkeit des Gerbstoffes durch die Anwesenheit der leicht diffundierenden Anteile erhöht zu werden.

5. Einige dialysierte Gerbstofflösungen lassen sich nur schwer oder überhaupt nicht vollständig entgerben; es scheint die Anwesenheit der leicht diffundierenden Anteile (Nichtgerbstoffe) auf die Gerbung von Einfluss zu sein.

6. Je konzentrierter die Gerbstofflösung, desto geringer das Diffusionsvermögen des Gerbstoffs.

7. Gealterte Gerbstofflösungen zeigen verringertes Diffusionsvermögen des Gerbstoffs.

8. Durch Aufkochen gealterter Gerbstofflösungen lässt sich die Diffusionsfähigkeit wieder steigern.

9. In sulfitierten Quebracho-Extrakten scheint der Gerbstoff verringertes Diffusionsvermögen zu besitzen.

In Blut-geklärten Eichenholz-Extrakten erscheint die Diffusionsfähigkeit des Gerbstoffs erhöht.

10. Bei Gerbstoff-Mischungen zeigt sich vielfach — aber nicht immer — eine gegenseitige Beeinflussung der Mischungskomponenten.

11. Nichtgerbstoffe scheinen auf das Diffusionsvermögen der Gerbstoffe ohne Einfluss zu sein.

12. Die Pergamentmembran erfährt während der Dialyse eine Gewichtszunahme, die bei verschiedenen Gerbstoffen verschieden ist.

In der vorliegenden Arbeit, welche in den Jahren 1908 und 1909 an der Wiener Lederversuchsanstalt ausgeführt wurde, ist das Kapitel der Diffusion vegetabilischer Gerbstoffe noch nicht erschöpfend studiert worden. Es konnte aber gezeigt werden, dass die Untersuchung dieser Verhältnisse manches Interesse bietet und bei eingehenderer Bearbeitung — wozu hiermit die Anregung gegeben sei — noch wertvolle Beiträge zu unserer Kenntnis der vegetabilischen Gerbstoffe erwarten lässt.

Ueber die pflanzlichen Gerbmaterien und ihren Einfluss auf das Lederrendement.

Vegetable tanning materials and their influence on the yield of leather. — Sur les matières tannantes végétales et leur influence sur le rendement en cuir.

Vortrag, gehalten auf der Generalversammlung des Centralvereins der Deutschen Lederindustrie am 29. März 1910 zu Frankfurt a. M.

von Prof. Dr. JOH. PAESSLER.

In jedem streng kaufmännisch geleiteten Betriebe ist man bestrebt, so zu arbeiten, dass sowohl die zur Herstellung des Enderzeugnisses erforderlichen Arbeitslöhne, als auch die Kosten für die Roh- und Hilfsstoffe möglichst niedrig sind, damit die Gesamt-Herstellungskosten sich vermindern und hierdurch der Wettbewerb mit anderen Betrieben der gleichen Art erleichtert wird. Es ist dies eine bekannte Tatsache, die natürlich auch für unsere Lederindustrie gilt. Ich will mich heute damit nicht im Allgemeinen beschäftigen, sondern nur einen die Lederindustrie betreffenden Teil herausgreifen und zunächst der Frage näher treten, welche Gesichtspunkte zu berücksichtigen sind, wenn man in der Lohgerberei die Kosten für die zur Gerbung erforderlichen pflanzlichen Gerbmaterien und damit auch die Gesamt-Herstellungskosten tunlichst herabmindern will. Bei der Erörterung dieser Frage muss man unterscheiden, ob es sich um die Herstellung von Massware oder um die von Gewichtsware handelt. Im ersten Falle, wo das fertige Leder nach Mass oder nach Stückzahl gehandelt wird und wo man das zur Gerbung verwendete Mehr an Gerbstoff nicht bezahlt erhält, liegt natürlich kein Interesse vor, möglichst viel Gerbstoff in das Leder zu bringen, sondern man wird die Gerbung nur soweit führen, dass das Leder gerade genügend durchgerbergt ist, d. h. dass der Gerbstoff eben bis in die innersten Teile eingedrungen ist. Das Leder ist in diesem Zustand gar und es hat bei Verkauf nach Mass oder Stückzahl keinen Zweck, noch mehr Gerbstoff in das Leder zu bringen; tatsächlich nimmt es bei Fortsetzung der Gerbung noch wesentlich mehr Gerbstoff auf, ohne dass etwa eine künstliche Beschwerung stattfindet. Bei Herstellung von Leder, das nach Gewicht verkauft wird, soll man dagegen bemüht sein, es satter zu gerben und es auf natürlichem Wege möglichst viel Gerbstoff aufnehmen zu lassen, da der Preis des Leders durchweg höher steht als derjenige des pflanzlichen Gerbstoffes, selbst wenn man den Preis der teuersten Gerbmaterien zugrunde legt. Der Lederindustrielle ist bei den Preisen, die für seine Erzeugnisse erzielt werden, sogar darauf angewiesen, eine möglichst satte Gerbung anzustreben, wenn sein Betrieb überhaupt einen Gewinn abwerfen soll. Das Schicksal manches kleinen Gerbers ist gerade darauf zurückzuführen, dass er seine Leder zu zeitig aus der Gerbung nahm und infolgedessen nur sehr niedrige Ledergewichte erzielte, sodass seine Arbeit statt mit Gewinn mit Verlust verbunden war, was natürlich zu einem schlimmen Ende führen musste. Hätten die betreffenden ihren Betrieb kaufmännisch geleitet, so würden sie die Ursache der Misserfolge erkannt haben und alsdann geeignete Aenderungen haben treffen können.

Um den Betrieb in der Lohgerberei, soweit es sich um die Verwendung und Auswahl pflanzlicher Gerbmaterien handelt

möglichst nutzbringend zu gestalten, sind in erster Linie folgende Gesichtspunkte zu berücksichtigen:

1. Die Verwendung von billigen Gerbmaterien;
2. Vorteilhafte Ausnutzung der Gerbmaterien durch möglichst vollständige Auslaugung;
3. Verwendung von solchen Gerbmaterien, deren Gerbstoff während der Verwendung keine wesentliche Veränderungen erleidet und infolgedessen erhalten bleibt;
4. Verwendung von solchen Gerbmaterien, deren Gerbstoff von den Blässen in möglichst grosser Menge aufgenommen wird, also, wie man gewöhnlich zu sagen pflegt, „Gewicht macht“.

Bei Gewichtsware kommen sämtliche vier Gesichtspunkte, bei Massware nur die ersten drei in Betracht.

Ich möchte bei meinen heutigen Ausführungen in der Hauptsache den letzten Punkt besprechen, halte es aber für erforderlich, soweit es die knapp bemessene Zeit gestattet, auch die ersten drei Punkte in Kürze zu erörtern.

Wenn man von billigen Gerbmaterien spricht, so hat man bekanntlich nicht die Preise für 100 kg der einzelnen Gerbmaterien im Auge, sondern diejenigen für 1 kg des Gerbstoffes. Nur diese Preise, die sich aus denjenigen für 100 kg der Gerbmaterien und aus ihrem Gerbstoffgehalte ergeben, können zu Vergleichen herangezogen werden. Unter Zugrundelegung der mittleren Gerbstoffgehalte nach der Schüttelmethode und der mittleren Marktpreise, und zwar bezogen auf den verwendungsfertigen Zustand, also einschliesslich Fracht- und Mahlkosten, letztere soweit eine Zerkleinerung erforderlich ist, kann man gegenwärtig für 1 kg Gerbstoff in den wichtigsten Gerbmaterien und Gerbstoffauszügen folgende mittlere Preise annehmen:

	a Mittlerer Preis für 100 kg <i>M</i>	b Mittlerer Gerbstoffgehalt nach der Schüttel- methode %	c Mittlerer Preis für 1 kg Gerbstoff <i>M</i>
Eichenrinde	10.50	9.0	1.17
Eichenholzauszug	25.—	25.0	1.—
Valonea	25.—	27.0	0.93
Kastanienholzauszug	24.—	28.0	0.86
Fichtenrinde	6.50	10.0	0.65
Quebrachoholz	12.—	19.0	0.63
Dividivi	24.—	28.0	0.63
Mimosenrinde	20.—	33.0	0.61
Trillo	24.—	40.0	0.60
Myrobalanen	15.—	30.0	0.50
Mangrovenrinde	15.—	38.0	0.39

Wir ersehen aus dieser Zusammenstellung, dass der Preis für 1 kg Gerbstoff in den wichtigsten Gerbmaterien ausserordentlich verschieden ist, in dem teuersten dreimal so hoch wie in dem billigsten. Streng genommen darf man übrigens die Preise für 1 kg Gerbstoff bei Gerbmaterien einerseits und Gerbstoffauszügen andererseits nicht ohne weiteres miteinander vergleichen, weil der Gerbstoff der Gerbstoffauszüge im allgemeinen besser ausgenutzt wird als derjenige der Gerbmaterien, in denen selbst bei guter Auslaugung, auf die auch noch besondere Kosten zu rechnen sind, immerhin eine nicht unbeträchtliche Menge Gerbstoff unausgenutzt zurück bleibt. Ferner ist bei gerbstoffreichen Gerbmaterien die Ausnutzung, auf 100 Teile Gerbstoff berechnet, im allgemeinen günstiger, als bei denjenigen mit niedrigem Gerbstoffgehalt. Hierin liegt neben anderen Vorzügen ein Hauptvorteil der Verwendung gerbstoffreicher Gerbmaterien. Bei ganz genauer Berechnung muss man also den Gehalt an ausnutzbarem Gerbstoff zugrunde legen. Es würde heute zu weit führen, auf alle diese Verhältnisse näher einzugehen. Ich will nur erwähnen, dass bei einer derartigen Berechnung die Grenzwerte für die Preise von 1 kg Gerbstoff noch weiter auseinanderstücken, als es bei der mitgeteilten Zusammenstellung der Fall ist.

Da die verschiedenen Gerbmaterien in ihren Wirkungen sehr verschieden sind, so ist es natürlich nicht angängig, dass man zu einer möglichst weitgehenden Erniedrigung der Gerbmaterialkosten dort, wo man bisher mit dem teuersten Gerbmaterial gearbeitet hat, diese durch das billigste ersetzt, also die Eichenrinde durch die Mangrovenrinde. Es ist dies eine Tatsache, die ich vor einem Kreis von Fachleuten nicht erst zu begründen brauche. Ich will nur die weitere Tatsache anführen, dass man durch einen teilweisen Ersatz der teureren Gerbmaterien und durch geeignete Verwendung verschiedener Gerbmaterien nebeneinander, namentlich unter Hinzuziehung der billigeren, und vor allen Dingen unter genauer Berücksichtigung der besonderen Eigenschaften der einzelnen Gerbmaterien, zu guten Ergebnissen gelangen kann, und zwar hinsichtlich der Güte des Leders, die in erster Linie beibehalten werden soll, und hinsichtlich der Ermässigung der Gerbmaterialkosten. Je nach dem zu erstrebenden Ziel ist der Verwendung der verschiedenen Gerbmaterien neben- und miteinander ein sehr weiter Spielraum gelassen.

Den zweiten Punkt, der die vorteilhafte Ausnutzung der Gerbmaterien durch möglichst vollständige Auslaugung betrifft, will ich heute nur streifen. Es ist selbstverständlich, dass man den in den Gerbmaterien gekauften Gerbstoff möglichst günstig auszunützen bestrebt ist. Man darf in diesem Punkte aber auch nicht zu weit gehen. Streng genommen deckt sich die möglichst günstige Ausnutzung nicht mit der möglichst vollständigen Ausnutzung. Es darf nämlich nicht übersehen werden, dass die Gesamt-Menge des in einem Gerbmaterial enthaltenen Gerbstoffes nicht gleichwertig ist und dass der Gerbstoff jedes Gerbmaterials aus einem leichtlöslichen und einem schwerlöslichen Anteil besteht, von denen der erstere weniger gefärbt, der letztere stärker gefärbt ist; sie unterscheiden sich aber nicht nur hinsichtlich der Löslichkeit und Farbe, sondern auch hinsichtlich der Wirkung auf die Beschaffenheit des damit gegerbten Leders. Der leichtlösliche Anteil liefert entschieden ein besseres Leder als der schwerlösliche. Ferner kommt

noch dazu, dass der durch andauerndes Kochen zunächst in Lösung gebrachte schwerlösliche Gerbstoff sicher nicht in seiner Gesamt-Menge ausgenützt wird, d. h. nicht in seiner Gesamt-Menge von der Haut aufgenommen wird, sondern es muss angenommen werden, dass er zu einem nicht zu geringen Teil beim Abkühlen der auf heissem Wege hergestellten Brühe infolge seiner Schwerlöslichkeit sich in unlöslicher Form wieder ausscheidet; er verliert hierdurch seine Wirksamkeit als Gerbstoff und wirkt ausserdem noch schlamm-bildend, was als ungünstiger Umstand aufzufassen ist, denn als einer der obersten Grundsätze der Gerberei hat zu gelten, dass man stets mit möglichst klaren Brühen arbeitet. In klaren Brühen schreitet, wie jeder Praktiker weiss, die Gerbung viel schneller fort als in stark getrübbten und schlammreichen Brühen. Mit allen diesen Punkten will ich mich heute nicht eingehend befassen. Ich möchte nur hervorheben, dass man in der Auslaugung der Gerbmateriellen nicht zu weit gehen und den allerletzten Prozents Gerbstoff nicht nachlaufen soll. Es muss berücksichtigt werden, dass dieser letztere Gerbstoff geringwertiger ist als der leichter lösliche, dass seine Gewinnung mit höheren Kosten verknüpft ist, dass seine Ausnutzung wegen der nachherigen Ausscheidungen nur eine teilweise ist und dass diese Ausscheidungen die Beschaffenheit der Brühen ungünstig beeinflussen.

Der dritte Punkt bezieht sich auf die Verwendung von solchen Gerbmateriellen, deren Gerbstoff während der Verwendung keine wesentliche Veränderungen erleidet und infolgedessen erhalten bleibt. Es ist dies ein Punkt, dem man wissentlich in den Gerbereibetrieben im Grossen und Ganzen nicht Rechnung trägt, weswegen ich mich mit ihm, soweit es die Zeit gestattet, etwas näher befassen möchte. Sie werden in ihren Betrieben sicherlich schon die Beobachtung gemacht haben, dass die aus den verschiedenen Gerbmateriellen hergestellten Brühen beim Stehenlassen sich nicht gleichmässig verhalten; es gilt dies für die Brühen für sich allein, sowie für die Brühen in Verbindung mit den Häuten, also in den Farben, ferner auch in den Versenken und Sätzen, doch macht es sich in diesen letzteren dem Auge nicht so bemerkbar. Ich meine nicht etwa die Verschiedenheit in Bezug auf die Gärungsfähigkeit und die damit verbundene Säurebildung, sondern vielmehr nach einer anderen Richtung hin. Man nimmt nämlich wahr, dass manche Gerbebrühen beim längeren Stehenlassen klar bleiben oder sich nur wenig trüben, während andere sich stark trüben und noch andere eine grosse Menge Satz abscheiden. Eine aus Mangrovenrinde oder eine aus Mimosenrinde oder eine aus Quebrachoholz hergestellte klare Brühe bleibt selbst nach 2 Monaten vollständig klar, eine Eichenrindenbrühe trübt sich deutlich, eine Myrobalanenbrühe trübt sich sehr stark und setzt eine grosse Menge Satz ab. Wir fragen uns: Aus welchen löslichen Bestandteilen gehen diese unlöslichen Ausscheidungen hervor? Diese Frage ist dahin zu beantworten, dass daran in erster Linie der Gerbstoff beteiligt ist, indem er durch verschiedene Einflüsse aus der löslichen Form in die unlösliche übergeführt wird. Die Gerbstoffe der verschiedenen Gerbmateriellen werden, wie aus den geschilderten Beispielen hervorgeht, nicht in gleicher Weise beeinflusst. Der in die unlösliche Form umgewandelte Gerbstoff ist, soweit diese Umwandlung in der Brühe selbst vor sich geht und der unlösliche Gerbstoff als Satz zu Boden sinkt, für die Gerbung verloren; er

wird nur zur Wirkung gelangen, wenn die Umwandlung in der bereits in die Haut eingedrungenen Brühe erfolgt oder wenn, wie es namentlich bei der Grubengerbung der Fall ist, der umgewandelte Gerbstoff auf der Haut als gräulicher Belag sich abscheidet, der gewöhnlich als Blume, Schleim oder Mud bezeichnet und als das Zeichen einer besonders guten Gerbung angesehen wird; er trägt hierbei auch zur Erhöhung des Gewichts bei. Um zu sehen wie sich die aus den einzelnen Gerbmaterien hergestellten Brühen nach dieser Richtung hin verhalten, sind vor einigen Jahren in der Versuchsanstalt Untersuchungen ausgeführt worden, deren Ergebnisse ich in der Arbeit „Ueber die Veränderlichkeit der Gerbstoffgehalte der aus verschiedenen Gerbmaterien und Gerbstoffauszügen hergestellten Brühen“¹⁾ veröffentlicht habe. Ich will diese Untersuchungen und ihre Ergebnisse kurz zusammenfassen. Die aus den verschiedenen Gerbmaterien hergestellten Brühen von 2° Bé, die zunächst vollständig klar waren, wurden zu Beginn der Versuche, ferner nach 6, 18, 30 und 60 Tagen untersucht; namentlich wurde der Gehalt an Gerbstoff und an Unlöslichem ermittelt. Aus Mangel an Zeit kann ich hier nicht sämtliche Ergebnisse mitteilen, sondern ich will nur die Gerbstoffverluste nach 60 Tagen anführen, und zwar in Hundertteilen der ursprünglichen Gerbstoffmenge:

In Hundertteilen der ursprünglichen Gerbstoffmenge:

Mangrovenrinde	0	Kastanienholzauszug	11.5
Mimosenrinde	2	Eichenholzauszug	12.5
Quebrachoholz und Quebracho-		Knoppere	16
auszug	3.4	Trillo	23
Kaltlöslicher Quebrachoauszug	0.4	Myrobalanen	24
Gambier	0	Valonea	29
Eichenrinde	7.5	Dividivi	29
Fichtenrinde	10		

Wir können auf Grund dieser Ergebnisse die wichtigsten Gerbmaterien in drei Gruppen teilen. Bei denjenigen der ersten Gruppe erleidet der Gerbstoffgehalt der Brühen gar keine oder nur eine sehr geringe Verminderung; es gehören hierher die Mangrovenrinde, die Mimosenrinde, das Quebrachoholz und seine Auszüge, wozu auch die kaltlöslichen zu rechnen sind, und ferner der Gambier. Die zweite Gruppe umfasst solche Gerbmaterien, deren Brühen bei längerem Stehen eine mässige Verminderung des Gerbstoffgehaltes erfahren, etwa 7—12 v. H.; hierher gehören die Eichenrinde, die Fichtenrinde und der Kastanien- und Eichenholz-Auszug. Bei den Gerbmaterien der dritten Gruppe, zu denen der Trillo, die Myrobalanen, die Valonea und der Dividivi zählen, erleidet der Gerbstoffgehalt der daraus hergestellten Brühen eine beträchtliche Abnahme. Die Knoppere, die bei uns in Deutschland nur eine untergeordnete Rolle spielen, stehen etwa in der Mitte zwischen der zweiten und dritten Gruppe. Aus diesen Ergebnissen ist zu folgern, dass man dort, wo nicht aus anderen Gründen gerade die Materialien der letzten Gruppe an-

¹⁾ Deutsche Gerberzeitung, 1904, No. 60, 61, 63, 64, und Collegium 1904, S. 277 und ff.

gewendet werden und wo es in erster Linie darauf ankommt, die Kosten für das aufgewendete Gerbmateriel möglichst zu erniedrigen, tunlichst die Gerbmateriel der ersten Gruppe bevorzugt, die übrigens zu einem grossen Teil auch diejenigen sind, in denen der Gerbstoff am billigsten gekauft wird. Meine Vorschläge gehen keineswegs etwa soweit, die übrigen Gerbmateriel auszuschliessen, sondern ich möchte nur anregen, dass auf einige der Gerbmateriel, die der ersten Gruppe angehören und die jetzt noch nicht die Beachtung finden, die sie verdienen, das Augenmerk mehr gerichtet wird, als es bisher der Fall gewesen ist, und zwar gerade wegen der Eigenschaft, dass bei diesen Gerbmateriel Gerbstoffverluste durch Bildung unlöslicher Stoffe so gut wie ausgeschlossen sind; es sind dies namentlich die Mimosenrinde und die Mangrovenrinde.

Ich komme zu Punkt 4, der sich auf die Verwendung von solchen Gerbmateriel bezieht, deren Gerbstoff von den Blössen in möglichst grosser Menge aufgenommen wird. In der Praxis hört man häufig davon sprechen, dieses Gerbmateriel macht Gewicht, jenes nicht. Derartige Urteile beruhen auf praktischen Erfahrungen. Da in der Praxis in den meisten Fällen die einzelnen Gerbmateriel nicht ausschliesslich, sondern in Verbindung mit anderen Gerbmateriel angewendet werden, so können solche Beobachtungen keine ganz scharfe sein. Ich hielt es deswegen für angebracht, über die gewichtsmachenden Eigenschaften der verschiedenen Gerbmateriel in der Versuchsanstalt planmässig angelegte Untersuchungen anzustellen, was im Laufe der letzten Jahre vorgenommen worden ist. Ich will in Kürze den Gang dieser Versuche schildern. Es wurden zu den Versuchen folgende Gerbmateriel herangezogen: Eichenrinde, Fichtenrinde, Mimosenrinde, Malletrinde, Mangrovenrinde, Valonea, Myrobalanen, Divi-divi, Knoppeln, Quebracheholz, Eichenholzauszug, Kastanienholzauszug, Sumach und reines Tannin. Von diesen Gerbmateriel und Gerbstoffauszügen wurden zunächst Brühen von 6—8 Bé hergestellt. Zu den Versuchen dienten gleichstarke Hautstücke aus dem Kern von Rindhäuten. Die Gerbung wurde ausschliesslich in Brühen durchgeführt. Es wurde mit schwachen Brühen von gleichem Gerbstoffgehalt begonnen und der Gerbstoffgehalt wurde nach gewissen Zwischenräumen erhöht, und zwar so, dass er bei allen Versuchen immer auf der gleichen Höhe gehalten und zuletzt bis zum Höchstgehalt von 5 v. H. gebracht wurde. Der Säuregehalt betrug in den schwächsten Brühen 0.1 v. H. und wurde entsprechend den in den sonstigen Gerbebrühen vorhandenen Säuregehalten bis auf 0.6 v. H. gesteigert. Ausserdem wurden auch Versuche unter Ausschluss von Säure ausgeführt, um den Einfluss der Säure auf die Gerbstoffaufnahme kennen zu lernen. Nach gewissen Zwischenräumen wurden den Hautstücken Teile entnommen und zur Untersuchung verwendet; die verbleibenden Teile wurden weitergerbt. In dieser Weise wurde fortgefahren, bis keine merkliche Mengen von Gerbstoff mehr aufgenommen wurden, bis also die höchste Durchgerbung erreicht war. Als dann wurden die Leder der einzelnen Versuche wieder untersucht, um festzustellen, ob die Zusammensetzung in allen Fällen die gleiche ist oder nicht, ob also die aus den verschiedenen Gerbmateriel stammenden Gerbstoffe in der gleichen Menge von der Haut aufgenommen werden oder nicht. Ich möchte noch bemerken, dass die Hautstücke nach beendigter Gerbung vor der Untersuchung

erst solange ausgewässert wurden, bis die Gerbebrühe, die von der Gerbung her die Haut durchtränkt, wieder ausgewaschen war, damit alle Leder unter den gleichen Verhältnissen zur Untersuchung kamen. Ich werde mich bezüglich der Ergebnisse recht kurz fassen und an dieser Stelle von der Angabe von Zahlen absehen. Es hat sich ergeben, dass die Gerbstoffe der verschiedenen Gerbmaterien und Gerbstoffauszüge bei höchster Durchgerbung in sehr verschiedener Menge aufgenommen werden und dass infolgedessen die bei der Verwendung verschiedener Gerbmaterien erzielbaren höchsten Gewichtergergebnisse an Leder sehr verschieden sein können. Es lassen sich die Ergebnisse kurz in Folgendem zusammenfassen: Bei Gegenwart von Säure wird mehr Gerbstoff aufgenommen als bei Abwesenheit oder bei Gegenwart sehr geringer Mengen — es ist dies übrigens eine Tatsache, die mit den im Betrieb gesammelten Erfahrungen übereinstimmt. Die höchsten Durchgerbungen und die höchsten Gewichtergergebnisse werden bei folgenden Gerbmaterien erzielt: Quebrachoholz und nicht kaltlöslicher Quebrachoauszug, Mimosenrinde, Eichenholzauszug, Kastanienholzauszug, Eichenrinde, Fichtenrinde, Mangrovenrinde und Valonea und zwar stehen sie bezüglich der Höhe des Ledergewichts in der Reihenfolge, wie ich sie aufgeführt habe; alsdann kommen Knopperrn, Dividivi, Myrobalanen, Sumach, Tannin und zuletzt die kaltlöslichen Quebrachoauszüge. Besonders niedrig stellen sich die letzten vier, von denen Tannin, also der Galläpfelgerbstoff, nur als Vergleichsmaterial herangezogen wurde; ferner kommt Sumach dort, wo man auf eine höchste Durchgerbung hin arbeitet nicht in Betracht, da er nur für besondere andere Zwecke verwendet wird. Hervorzuheben ist aber, dass die Myrobalanen nicht unwesentlich weniger Gewicht machen wie die übrigen Gerbmaterien, ganz besonders gilt dasselbe auch für die kaltlöslichen Quebrachoauszüge. Diese haben zwar die günstige Eigenschaft, sehr schnell durchzugerben, liefern dabei aber ein geringes Ledergewicht. Ihre Verwendung wird demnach vorzugsweise bei der Gerbung von Massware angebracht sein. Die günstige Wirkung des Quebrachoholzes und der daraus hergestellten, aber nicht kaltlöslich gemachten Auszüge ist aus der Praxis bekannt. Ich möchte noch besonders erwähnen, dass auch die Mimosenrinde sich in dieser Beziehung sehr günstig verhält und dem Quebrachoholz etwa gleichkommt, eine Tatsache, die in der Gerberei noch nicht genügend gewürdigt wird und die zu einer umfangreicheren Verwendung dieses so schätzenswerten Gerbmateriens veranlassen sollte, zumal wir gesehen haben, dass die Mimosenrinde auch nach anderer Richtung hin sehr beachtenswert ist.

Der Gerbstoffgehalt ist hoch, der Preis des Gerbstoffes ist niedrig, der in Lösung übergeführte Gerbstoff erfährt in der Brühe keine Abnahme durch Veränderungen und die Wirkung auf die Beschaffenheit des Leders ist eine gute. Es sind dies alles bedeutungsvolle Tatsachen. Ferner darf nicht übersehen werden, dass die Mimosenrinde in unseren überseeischen Schutzgebieten gewonnen werden kann und tatsächlich auch schon gewonnen wird; es ist zu erwarten, dass die Erzeugung von Mimosenrinde in Deutsch-Ost-Afrika beständig zunimmt, sodass wir später in die Lage kommen, einen Teil des Bedarfs unserer Lederindustrie an gerbstoffreichen Materialien in unseren eigenen Schutzgebieten zu decken. Das, was ich für die Mimosenrinde angeführt habe, gilt in fast gleicher Weise für die Mangrovenrinde, bei der nur die rote Farbe des damit gegerbten Leders störend ist. Dieser Mangel lässt sich übrigens durch ein

der Versuchsanstalt und Herrn Dr. Arnoldi in den meisten Kulturstaaen patentrechtlich geschütztes Verfahren beseitigen. Durch dieses Verfahren, das auf die aus der Mangrovenrinde hergestellten Brühen angewendet wird, erfahren die sonstigen günstigen Eigenschaften keine Veränderung.

Wenn ich bei meinen heutigen Ausführungen den Stoff, den ich zur Besprechung ausgewählt habe, auch nicht annähernd erschöpfend behandeln konnte, so glaube ich doch einige Hinweise und Anregungen gegeben zu haben, durch deren Befolgung es ermöglicht wird, auf einwandfreie Weise ein gutes Ledergewicht zu erhalten und gleichzeitig die Kosten für die Gerbung niedrig zu halten.

Extracts from Auszüge aus anderen Extraits
other Journals: Zeitschriften: d'autres journaux:

Kristallisationsversuche mit Schweinefett und Talg.

(Pharmazeutische Zentrallhalle. No. 43. Jahrgang XLIX.)

Nach den Beobachtungen Ed. Slitter's trat bei Bestimmung der Jodzahl nach von Hübl bei Verwendung von 15 ccm Chloroform und 30 ccm Jodlösung nach zweistündiger Einwirkung bei ausgeschmolzenem (einheimischem und ausländischem) Schweinefett eine kristallinische Ausscheidung ein im Gegensatz zu amerikanischem Schweinefett (Handelsware). Verf. verwendet 1 g Fett, löst es in 15 ccm Chloroform, fügt 30 ccm absoluten Alkohol hinzu, lässt verschlossen über Nacht stehen, sammelt und wäscht die Kristalle auf einem Filter mit absolutem Alkohol. Die so aus den verschiedenen Fetten erhaltenen Kristalle zeigen bei etwa 100 facher Vergrößerung verschiedene Form und zwar

1. Amerikanisches Fett: lange Tafeln mit schräg abgeschnittenen Enden;
2. Schweinefett aus Speck ausgelassen: kleine, nadelförmige Kristalle;
3. Schweinefett aus Nierenfett ausgelassen: tafelförmige Kristalle;
4. Talg, aus Ochsenierenfett ausgelassen: pferdeschweifähnlich gruppierte, haarförmig dünne Kristalle.

Bei einem Zusatz von 10 % Talg zu Schweinefett konnte Verf. die letzbeschriebene Kristallform noch nicht beobachten, dagegen bei einem Schweinefett, das die Jodzahl 49 aufwies. F. G.

Sumachblätter als Fälschungsmittel für Pfeffer.

(Pharmazeutische Zentrallhalle. No. 44. Jahrgang XLIX.)

Ausser der üblichen und bekannten Fälschung des gemahlenden Pfeffers mit Oliventretern hat F. Netolitzky in der letzten Zeit ein neues Fälschungsmittel beobachtet nämlich Blattpulver von *Rhus Coriaria* L. Wegen des charakteristischen Baues der Sumachblätter war der Nachweis dieser Verfälschung mit Sicherheit zu erbringen. Die Fälschung mit Oliventretern und dem erwähnten Blattpulver war in einzelnen Fällen so stark, dass nur sehr geringe Mengen von echtem Pfeffer nachgewiesen werden konnten. F. G.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 407.

Collegium.

7. V. 1910.

Bericht der Analysenkommission der „Deutschen Sektion“.

Report of the German section's commission on tanning analyses. — Rapport de la commission des analyses de la section allemande.

Erstattet von Prof. Dr. PAESSLER.

Bei der Redaktion eingelaufen am 20. IV. 1910.

Auf der am 16. September 1909 in Frankfurt am Main stattgefundenen Sitzung der Deutschen Sektion war im Anschluss an dem vom Verfasser erstatteten Bericht über das „Zeuthen'sche Verfahren“ (vergl. Collegium, 1909, Seite 345 ff.) beschlossen worden, dass die Analysenkommission das Zeuthen'sche Verfahren eingehend zu prüfen hat und dass sich an dieser Prüfung auch andere Mitglieder der Sektion beteiligen möchten, um auf diese Weise ein möglichst umfangreiches Zahlenmaterial zum Vergleiche zu erhalten. Es sollten hierbei auch Versuche mit dem weissen amerikanischen, Freiburger und Wiener Hauptpulver in der Weise ausgeführt werden, dass diese Hauptpulver zunächst chromiert, ausgewaschen, getrocknet und wieder gemahlen werden, um sie dann zu dem Zeuthen'schen Verfahren in derselben Weise wie das fertig chromierte Freiburger Hauptpulver zu benutzen. Es sei übrigens bemerkt, dass über vergleichende Untersuchungen nach dem Zeuthen'schen Verfahren schon in einer früheren Veröffentlichung der deutschen Analysenkommission (Collegium, 1909, S. 201 ff.) und in einer Arbeit des Berichterstatters „Die Prüfung des Zeuthen'schen Verfahrens“ (Collegium, 1909, Seite 305 ff.) berichtet worden ist.

Dem Berichterstatter waren als Vorsitzenden der Deutschen Analysenkommission die Vorbereitungen, die Aufstellung des Arbeitsplanes und die sonstige Durchführung der auf der Frankfurter Sitzung gefassten Beschlüsse übertragen worden. Zunächst galt es das weisse amerikanische, Freiburger und Wiener Hauptpulver in der oben angegebenen Weise für das Zeuthen'sche Verfahren geeignet zu machen, es also in trockenes chromiertes Hauptpulver überzuführen. Es sind hierfür umfangreiche Versuche vorgenommen worden, die jedoch in allen Fällen zu dem Ergebnisse führten, dass die so behandelten Hauptpulver nach dem Mahlen so feinhellig ausfielen, dass sie sich überhaupt nicht mehr für die Zwecke der Gerbstoffanalyse, weder für das offizielle Schüttelverfahren noch für das Zeuthen'sche Verfahren, verwenden liessen. Die in dieser Weise vorbereiteten Hauptpulver lieferten in keinem Falle gerbstofffreie Lösungen, sodass die nach dieser Richtung hin angeregten Versuche nicht durchgeführt werden konnten und man sich bei der Ausführung des Zeuthen'schen Verfahrens auf die Verwendung des fertig chromierten Freiburger Hauptpulvers beschränken musste. Es geht hieraus hervor, dass zur Ausführung der Schüttel-methode das Hauptpulver nach dem Chromieren und Auswaschen unmittelbar

im feuchten Zustand verwendet werden muss, wie es bei der offiziellen Schüttelmethode der Fall ist, oder dass die Chromierung bereits bei der Herstellung des Hautpulvers erfolgen muss.

Durch die vergleichenden Untersuchungen sollte in erster Linie festgestellt werden, ob die Uebereinstimmung bei dem Zeuthen'schen Verfahren vielleicht sogar noch besser ist als bei der offiziellen Schüttelmethode. Gleichzeitig sollte die Kommission auch der Ermittlung des Unlöslichen ihre Aufmerksamkeit zuwenden, weil gerade in diesem Punkt noch häufig grössere Unterschiede auftreten. Es ist deswegen auch diese Angelegenheit bei Aufstellung des Arbeitsplanes berücksichtigt worden. Leider konnten sich infolge anderweitiger starker Inanspruchnahme nicht sämtliche Mitglieder der Analysenkommission an den vergleichenden Untersuchungen beteiligen; erfreulicherweise erklärten aber die Herren Dr. Allen-Hamburg und Appelius, Deutsche Gerberschule, Freiberg, ihre Beteiligung Herr Appelius liess die Untersuchungen durch Herrn Assistent Weisspflock ausführen. Ein anderes Mitglied der Sektion zog seine ursprünglich im zustimmenden Sinne abgegebene Erklärung später wegen Zeitmangels wieder zurück. An den Untersuchungen nahmen endgültig teil: Dr. Allen-Hamburg, Deutsche Gerberschule durch Assistent Weisspflock, Dr. Moll-Brieg, Prof. Dr. Philip-Stuttgart, Dr. Sichling-Worms, Deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie durch Dr. Sluyter und Dr. von Schroeder, also im Ganzen 7 Analytiker. Das Uebrige geht aus dem den Teilnehmern ausgehändigten Arbeitsplan hervor, den ich in Folgendem im Wortlaut mitteile:

ARBEITSPLAN.

Extraktmuster:

1. Kastanienextrakt flüssig,
2. Eichenholzextrakt flüssig,
3. Fichtenrindenextrakt flüssig,
4. Quebrachoextrakt, flüssig, kaltlöslich,
5. Quebrachoextrakt, flüssig, regulär,
6. Quebrachoextrakt, fest, regulär.

Hautpulver:

1. Freiburger chromiertes, für das Zeuthen'sche Verfahren,
 2. Amerikanisches Hautpulver (weiss), für das offizielle Verfahren,
 3. Wiener Hautpulver (weiss), für das offizielle Verfahren.
- a) Es sind bei jedem Extrakt Wasserbestimmungen direkt und indirekt auszuführen. Bei der direkten Ausführung ist der Extrakt in einer Schale, wie sie zum Eindampfen der Lösungen verwendet wird, abzuwiegen, in wenig Wasser zu lösen, damit sich beim darauffolgenden Eindampfen der Extrakt gleichmässig auf dem Boden der Schale verteilen kann. Bei der indirekten Bestimmung (Eindampfen von 50 ccm der nicht filtrierten Lösung) ist darauf zu achten, ob die Lösung derart ist, dass sie die Entnahme einer gleichartigen Lösung gestattet; wenn nicht, so ist dies besonders anzuführen.
- b) Es sind mit den drei Hautpulvern blinde Versuche auszuführen, bei 1 nach dem Zeuthen'schen Verfahren, bei 2 und 3 nach dem offiziellen Verfahren.

- c) Es sind bei sämtlichen Extrakten Nichtgerbstoffbestimmungen unter Benutzung von Hautpulver 1 nach dem Zeuthen'schen Verfahren, von 2 und 3 nach dem offiziellen Verfahren auszuführen. (Die Wassermenge ist in dem nassen ausgewaschenen Hautpulver auf 20 g zu ergänzen.)

Sämtliche Bestimmungen unter a—c sind doppelt vorzunehmen.

Es ist wünschenswert, dass die Nichtgerbstoffbestimmungen auch mit dem Freiburger Hautpulver nach der offiziellen Schüttelmethode ausgeführt werden.

Bezüglich der Ausführung der Schüttelmethode verweise ich auf das Collegium, 1907, Seite 253 ff. und 1908, Seite 453 ff., bezüglich des Zeuthen'schen Verfahrens auf die Veröffentlichungen hierüber (Collegium 1908, S. 366).

Zur Ermittlung des Gesamtlöslichen ist es dringend notwendig, dass nur vollständig klare Lösungen zum Eindampfen verwendet werden. Die Lösung soll laut Beschluss des „I. V. L. I. C.“ folgende Bedingungen erfüllen:

Sie soll im auffallenden und im durchfallenden Licht optisch klar sein. Dies ist erreicht, wenn ein leuchtender Gegenstand, wie der Faden einer elektrischen Glühlampe, durch eine wenigstens 5 cm dicke Schicht deutlich sichtbar ist und eine in einem Becherglase befindliche 1 cm hohe Schicht der Lösung bei gutem Licht gegen schwarzes Glas oder schwarzes Glanzpapier von oben her betrachtet dunkel und nicht opaleszierend erscheint.

Nachdem sämtliche Ergebnisse vor kurzem an mich zur Ablieferung gelangt sind, habe ich diese in übersichtlicher Form zusammengestellt und teile sie in folgenden 6 Zusammenstellungen mit. Herrn Dr. Allen war es aus Mangel an Zeit nur möglich, die Nichtgerbstoffbestimmungen auszuführen, während die Wasserbestimmungen usw. unterbleiben mussten. Bei einigen Analytikern konnten einzelne Bestimmungen aus verschiedenen Gründen nicht ausgeführt werden. In jeder Zusammenstellung sind für die gleiche Bestimmung die niedrigsten Werte einfach und die höchsten Werte doppelt unterstrichen, ferner befinden sich auf der rechten Seite der Zusammenstellungen die grössten Unterschiede (Unterschied zwischen Mindest- und Höchstgehalt) und die Mittelwerte.

(Siehe Zusammenstellungen 1—6).

Zur Filtration der Extraktlösungen ist von sämtlichen Analytikern die Berkefeld-Filterkerze, und zwar ohne Verwendung von Kaolin benutzt worden, nur bei den Extrakten 3, 5 und 6 ist von Herrn Prof. Dr. Philipp gleichzeitig Kaolin benutzt worden. Einige Analytiker geben an, dass sich das amerikanische und Wiener Hautpulver beim Auswaschen am besten ausdrücken lässt, während das Freiburger Hautpulver sich nicht so günstig verhält. Herr Dr. Allen teilt dagegen mit, dass sich das Wiener am schlechtesten ausdrücken lässt.

TABELLE I.
Kastanienextrakt, Anseig.

	Dr. Allen		Deutsche Gerberschule Weispflock		Dr. Moll		Prof. Dr. Philip		Dr. Siebling		Versuchsanstalt Dr. Snyter		Dr. v. Schröder		Grösster Unterschied	Mittel									
	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.											
Wassergehalt (direkt best.): a	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%									
„ (indirekt best.): b	—	—	58.7	58.8	58.75	58.4	58.0	58.2	58.4	58.4	58.1	58.2	58.15	58.5	58.7	58.6	58.3	58.1	58.2	0.6	58.4				
Gesamtfeuchtes: c . . .	—	—	58.7	58.8	58.75	58.2	58.4	58.3	58.6	58.6	58.6	58.3	58.4	58.35	58.6	58.3	58.45	58.3	58.3	58.3	0.45	58.45			
Unlösliches: 100 — (a + c)	—	—	—	—	—	40.6	40.6	40.6	41.4	41.1	41.25	41.1	41.1	41.1	40.0	40.5	40.25	40.3	40.7	40.5	41.1	41.1	41.1	1.0	40.80
„ 100 — (b + c)	—	—	—	—	—	0.7	0.6	0.65	0.2	0.9	0.55	0.5	0.5	0.5	1.9	1.3	1.6	1.2	0.6	0.9	0.6	0.8	0.7	1.1	0.8
	—	—	—	—	—	0.7	0.6	0.65	0.4	0.5	0.45	0.3	0.3	0.3	1.7	1.1	1.4	1.1	1.0	1.05	0.6	0.6	0.6	1.1	0.7
Nichtgerbstoffgehalte:																									
Nach d. Zeuthen'schen Verfah.	12.4	12.4	12.4	12.9	12.9	12.5	12.2	12.35	12.3	12.3	12.3	12.6	12.7	12.65	12.1	12.5	12.3	12.7	12.7	12.7	0.6	12.5			
Nach d. offiz. Verfahren:																									
Freibrg. chrom. Hauptpulver	12.4	12.5	12.45	12.9	12.9	12.3	12.5	12.4	—	—	—	13.1	13.1	13.1	12.2	12.2	12.2	13.1	12.6	12.8	0.9	12.65			
Amerikan. Hauptpulver . .	11.9	12.0	12.0	12.9	13.1	11.3	11.4	11.35	11.1	11.1	11.1	11.9	11.9	11.9	13.3	13.6	13.45	12.7	12.6	12.65	2.35	12.2			
Wiener Hauptpulver . . .	12.1	12.2	12.15	12.6	12.7	11.6	11.2	11.4	10.7	11.0	10.9	11.2	11.4	11.3	11.5	11.7	11.6	12.2	12.0	12.1	1.75	11.7			

TABELLE II.

Eichenholzextrakt, flüssig.

	Dr. Allen			Deutsche Gerberschule Weisspflock			Dr. Moll			Prof. Dr. Philip			Dr. Sicking			Versuchsanstalt Dr. Sluyter Dr. v. Schröder						Unterschied	Mittel
	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel					
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%		
Wassergehalt (direkt best.): a	—	—	57.5	57.5	57.5	56.8	56.8	56.8	57.1	57.0	57.1	56.6	56.7	56.65	57.1	57.2	57.15	56.3	56.5	56.4	1.1	56.9	
„ „ (indirekt best.): b	—	—	57.1	57.1	57.1	56.7	57.0	56.9	57.5	57.3	57.4	56.6	56.7	56.65	57.1	57.7	57.4	56.8	56.7	56.75	0.75	56.9	
Gesamtlösliches: c	—	—	42.2	42.1	42.15	42.3	42.7	42.5	42.3	42.1	42.2	43.4	43.2	43.3	42.2	42.2	42.2	42.2	42.2	42.2	1.15	42.4	
Unlösliches: 100 — (a + c) ...	—	—	0.3	0.4	0.35	0.7	0.9	0.7	0.6	0.9	0.7	0.0	0.1	0.05	0.7	0.6	0.65	1.5	1.3	1.4	1.35	0.65	
„ 0 — (b + c) ...	—	—	0.7	0.8	0.75	0.6	0.7	0.6	0.2	0.6	0.4	0.0	0.1	0.05	0.7	0.1	0.4	1.0	1.1	1.05	1.00	0.55	
Nichtgerbstoffgehalte:																							
Nach d. Zeuthen'schen Verfahr.	15.6	15.7	15.65	14.9	15.1	15.0	15.7	15.6	15.65	15.0	15.0	15.6	15.5	15.55	14.8	15.0	14.9	15.2	15.2	15.2	0.75	15.3	
Nach d. offiz. Verfahren:																							
Freibrg. chrom. Hauptpulver	15.2	15.4	15.3	14.8	14.9	14.85	15.8	15.5	15.65	—	—	16.4	16.2	16.3	15.5	15.6	15.55	15.1	15.1	15.1	1.45	15.45	
Amerikan. Hauptpulver	14.9	14.6	14.75	17.4	17.4	17.4	14.5	14.6	14.55	14.6	14.4	14.5	15.5	15.7	15.6	16.1	16.1	16.1	15.8	15.8	2.9	15.5	
Wiener Hauptpulver	14.6	14.3	14.45	15.9	15.9	15.9	15.0	14.6	14.8	14.2	14.2	15.2	15.2	15.2	15.3	15.8	15.55	15.4	15.7	15.55	1.7	15.1	

TABELLE III.
Fichtenrinden-Extrakt, flüssig.

	Dr. Allen		Deutsche Gerberschule Weispflock			Dr. Moll			Prof. Dr. Philip			Dr. Siehling			Versuchsanstalt Dr. Slayter			Dr. v. Schröder			Grösster Unterschied	Mittel	
	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel					
Wassergehalt (direkt best.): a	—	—	—	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	0.9	66.15	
„ (indirekt best.): b	—	—	—	68.5	68.3	68.4	68.1	68.0	68.05	67.7	67.2	67.5	68.4	68.4	68.4	68.1	68.4	68.25	68.2	68.5	68.35	1.25	66.15
Gesamtfeuchtes: c	—	—	—	68.2	68.0	68.1	68.2	68.4	68.3	67.4	67.2	67.3	68.4	68.4	68.4	68.5	68.6	68.55	68.3	68.3	68.3	3.3	28.40
Unlösliches: 100 — (a + c) . .	—	—	—	27.7	28.1	27.9	28.2	27.8	28.0	29.9	—	29.9	26.6	26.6	26.6	28.5	28.4	28.45	29.4	29.4	29.4	3.3	28.40
„ 100 — (b + c) . .	—	—	—	3.8	3.6	3.7	3.7	4.2	3.95	2.4	—	2.4	5.0	5.0	5.0	3.4	3.2	3.3	2.4	2.1	2.25	2.75	3.4
	—	—	—	4.1	3.9	4.0	3.6	3.8	3.7	2.7	—	2.7	5.0	5.0	5.0	3.0	3.0	3.0	2.3	2.3	2.3	2.7	3.5
Nichtgerbstoffgehalte:																							
Nach d. Zeuthen'schen Verfahr.	—	—	—	9.8	9.7	9.75	9.5	9.6	9.55	9.6	9.6	9.6	9.4	9.7	9.55	10.3	10.3	10.3	9.4	9.4	9.4	0.9	9.7
Nach d. offiz. Verfahren:																							
Freibrg. chrom. Hauptpulver	—	—	—	9.6	9.7	9.65	9.6	9.6	9.6	—	—	—	9.7	9.8	9.75	10.2	10.4	10.3	9.7	9.6	9.65	0.7	9.8
Amerikan. Hauptpulver . .	—	—	—	10.2	10.1	10.15	9.2	9.4	9.3	9.6	9.3	9.5	9.6	9.7	9.65	10.4	10.5	10.45	9.7	10.0	9.85	1.15	9.8
Wiener Hauptpulver . . .	—	—	—	10.0	10.1	10.05	9.2	9.6	9.4	9.2	9.3	9.3	9.3	9.5	9.4	9.7	9.6	9.65	9.6	9.7	9.65	0.75	9.6

TABELLE IV.

Quebrachoextrakt, flüssig, kaltlöslich.

	Dr. Allen			Deutsche Gerberschule Weispflock			Dr. Moll			Prof. Dr. Philip			Dr. Siehling			Versuchsanstalt						Größter Unterschied	Mittel
	1.		Mittel	1.		Mittel	1.		Mittel	1.		Mittel	1.		Mittel	Dr. Slnyer		Dr. v. Schröder					
	%		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	1.	2.	Mittel	1.	2.		
Wassergehalt (direkt best.): a	—	—	—	53.7	53.6	53.65	53.8	35.7	53.75	53.1	53.1	53.1	53.8	53.8	53.8	53.6	53.5	53.55	52.8	52.7	52.75	1.05	53.4
„ „ (indirekt best.): b	—	—	—	53.0	52.8	52.9	53.0	53.1	53.05	53.8	53.8	53.8	53.1	52.9	53.0	52.8	53.0	52.9	52.9	52.9	52.9	0.9	53.1
Gesamtlösliches: c	—	—	—	46.8	46.8	46.8	46.1	46.4	46.25	45.6	45.5	45.5	46.5	46.2	46.35	46.7	46.1	46.4	46.5	46.6	46.55	1.3	46.3
Unlösliches: 100 — (a + c) ...	—	—	—	0.0	0.0	0.0	0.1	—	0.0	1.3	1.5	1.4	—	—	—	0.0	0.3	0.15	0.7	0.7	0.7	1.4	0.45
„ 100 — (b + c) ...	—	—	—	0.2	0.4	0.3	0.9	0.5	0.7	0.6	0.7	0.7	0.4	0.9	0.65	0.5	0.9	0.7	0.6	0.5	0.55	0.4	0.6
Nichtgerbstoffgehalte:																							
Nach d. Zeuthen'schen Verfah.	7.0	7.6	7.3	7.2	7.2	7.2	6.9	7.1	7.0	6.9	6.9	6.9	7.0	7.2	7.1	7.0	7.2	7.1	7.1	7.3	7.2	0.4	7.1
Nach d. offiz. Verfahren:																							
Freibrg. chrom. Hauptpulver	7.5	8.1	7.8	7.2	7.2	7.2	7.1	7.0	7.05	—	—	—	7.3	7.2	7.25	8.2	8.2	8.2	7.2	7.3	7.25	1.15	7.45
Amerikan. Hauptpulver	6.8	7.5	7.15	8.2	8.1	8.15	7.1	7.0	7.05	6.5	6.5	6.5	7.5	7.7	7.65	8.2	8.2	8.2	7.9	7.8	7.85	1.7	7.5
Wiener Hauptpulver	7.3	6.8	7.05	8.4	8.5	8.45	7.0	6.9	6.95	6.2	6.2	6.2	7.3	7.1	7.2	7.8	7.9	7.85	7.8	7.9	7.85	2.25	7.35

TABELLE V.
Quebrachoextrakt, flüssig, regulär.

	Dr. Allen			Deutsche Gerberschule Weisspflock			Dr. Moll			Prof. Dr. Philip			Dr. Siehling			Versuchsanstalt Dr. Snyrer			Dr.v. Schröder			Grösster Unterschied	Mittel
	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	%	%
Wassergehalt (direkt best.): a	—	—	—	59.4	59.4	59.4	—	—	—	—	—	—	58.8	58.9	58.85	58.7	58.8	58.75	58.5	58.5	58.5	0.9	58.9
" " (indirekt best.): b	—	—	—	58.4	58.2	58.3	—	—	—	59.6	59.9	59.8	58.8	58.5	58.65	58.6	58.4	58.5	58.6	58.3	58.45	1.5	58.7
Gesamtflüssiges: c	—	—	—	38.4	38.6	38.5	—	—	—	38.4	38.8	38.6	38.0	38.0	38.0	38.4	38.9	38.65	39.2	39.2	39.2	1.2	38.6
Unlösliches: 100—(a+c)...	—	—	—	2.2	2.0	2.1	—	—	—	—	—	—	3.2	3.1	3.15	2.9	2.3	2.6	2.3	2.3	2.3	1.05	2.5
" 100—(b+c)...	—	—	—	3.2	3.2	3.2	—	—	—	2.0	1.3	1.7	3.2	3.5	3.35	3.0	2.7	2.85	2.2	2.5	2.35	1.65	2.7
Nichtgerbstoffgehalte:																							
Nach d. Zeuthen'schen Verfahr.	3.3	3.5	3.4	2.9	3.2	3.05	—	—	—	3.1	3.1	3.5	2.9	3.1	3.0	3.1	3.1	3.1	3.5	3.2	3.35	0.4	3.2
Nach d. offiz. Verfahren:																							
Freibrg. chrom. Hautpulver	3.7	3.8	3.75	2.9	2.8	2.85	—	—	—	—	—	—	3.1	3.5	3.3	4.2	4.4	4.3	3.4	3.7	3.55	1.45	3.55
Amerikan. Hautpulver	3.6	3.7	3.65	4.0	3.8	3.9	—	—	—	3.3	3.1	3.2	3.4	3.3	3.35	3.8	4.0	3.9	3.4	3.4	3.4	0.7	3.6
Wiener Hautpulver	3.4	3.6	3.5	4.1	4.1	4.1	—	—	—	3.3	3.3	3.3	3.0	3.1	3.05	3.4	3.5	3.45	3.2	3.3	3.25	1.05	3.45

(Schluss folgt.)

No. 408.

Collegium.

14. V. 1910.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Notice.

Professor **H. R. Procter** (of the University, Leeds) would be glad to receive at an early date any results obtained by members of the International Commission on Tannin Analysis (or others) which should be incorporated in the Report which he is preparing for the Paris Conference.

Bekanntmachung.

Professor **H. R. Procter** (Universität Leeds, England) ersucht die Mitglieder der Internationalen Kommission für Gerbstoff-Analyse (und auch alle anderen Fachgenossen) ihm so bald als möglich alle jene Resultate einzusenden, welche dem in Vorbereitung befindlichen Bericht für die Pariser Konferenz einverleibt werden sollen.

Notice.

Monsieur le Prof. **H. R. Procter** (Université de Leeds, Angleterre) serait heureux de recevoir aussitôt que possible tout résultat obtenu par les membres de la Commission internationale d'Analyse de Tannins (ou par d'autres) pour être incorporé dans le rapport qu'il est en train de préparer pour la conférence de Paris,

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Leather Industries Department, the University,
Leeds, 5th. May 1910.

The Honorary Editor of the Collegium.

Dear Sir, Mr. **A. Seymour Jones**, *President of the International Commission for the Preservation, Cure, and Disinfection of Hides and Skins*, desires me to announce that the *American Committee* has been formed consisting of:

- 1. Mr. V. A. Wallin, Chairman, Wallin Leather Co., Grand Rapids, Mich.
- Dr. Louis E. Levi, Pfister & Vogel Leather Co., Milwaukee, Wis.
- Mr. Aron Weil, Alphonse Weil & Bros., New York City.
- Mr. M. F. Nichols, 697 Cherry St., Grand Rapids, Mich.

Mr. Frank Howes, Howes Bros. Co., Boston, Mass.

Dr. Allen Rogers, Pratt Institute, Brooklyn, N. Y.

Mr. Henry W. Boyd, Armour Leather Co., Chicago, Ill.

Dr. F. P. Veitch, Dept. of Agriculture, Washington, D. C.

He also desires me to state that Mr. Henderson of the Christchurch Meat Company, Christchurch, New Zealand has been added to the Commission.

I am,

Yours faithfully,

Henry R. Procter.

Bericht der Analysenkommission der „Deutschen Sektion“.

Report of the German section's commission on tanning analyses. — Rapport de la commission des analyses de la section allemande.

Erstattet von Prof. Dr. PAESSLER.

(Schluss.)

Ich gehe jetzt zur Besprechung der in den Zusammenstellungen 1--6 enthaltenen Ergebnisse über:

1. Wassergehalt. Wie aus dem Arbeitsplan selbst ersichtlich ist, sind die Wassergehalte direkt und indirekt bestimmt worden. Es hat sich ergeben, dass bei jeder einzelnen Bestimmungsart die Uebereinstimmung im Grossen und Ganzen als eine gute zu bezeichnen ist, dass aber in mehreren Fällen einzelne Analytiker, die jedoch bei den verschiedenen Extrakten nicht dieselben sind, grössere Abweichungen aufweisen, wodurch die Werte für die grössten Unterschiede verhältnismässig hoch ausfallen. Im Durchschnitt für alle 6 Extrakte ist der grösste Unterschied bei der indirekten Wasserbestimmung (1.15%) etwas höher als bei der direkten Bestimmung (1.02%), doch ist die Differenz so unbedeutend, dass man hieraus keinen sicheren Schluss zu Gunsten der direkten Bestimmung ziehen kann. Im Mittel liefert die indirekte Bestimmung dieselben Wassergehalte wie die direkte Bestimmung. Es liegt also keine Veranlassung vor, einer dieser beiden Bestimmungsarten den Vorzug vor der anderen einzuräumen. Auffallend ist nur bei dem festen Quebrachoeextrakt, dass sämtliche Analytiker bei der indirekten Wasserbestimmung einen im Mittel um 1% niedrigeren Wassergehalt gefunden haben, wofür keine bestimmte Erklärung abgegeben werden kann. Die entsprechende Gesetzmässigkeit findet sich auch bei den Gehalten an Unlöslichem, da diese aus den Wassergehalten durch eine Differenzbestimmung ermittelt werden. Dass bei dem festen Quebrachoeextrakt die grössten Unterschiede höher sind wie bei den flüssigen Extrakten, hängt mit der geringeren Einwage im ersteren Falle zusammen. Es ist ferner noch zu bemerken, dass eine ganz bestimmte Regelmässigkeit darüber, dass die Höchstgehalte immer bei bestimmten Analytikern und die Mindestgehalte bei bestimmten anderen zu finden sind, nicht vorliegt, höchstens insofern, als Herr Weisspflock häufig, aber auch nicht immer die höchsten Wassergehalte gefunden hat.

TABELLE VI.

Quebrachoeextrakt, fest, regulär.

	Dr. Allen			Deutsche Gerberschule Weisspflock			Dr. Moll			Prof. Dr. Philip			Dr. Siehling			Versuchsanstalt						Größter Unterschied	Mittel
	Dr. Allen			Deutsche Gerberschule Weisspflock			Dr. Moll			Prof. Dr. Philip			Dr. Siehling			Dr. Sluyter		Dr. v. Schröder					
	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	1.	2.	1.	2.	Mittel			
Wassergehalt (direkt best.): a	—	—	—	13.4	13.4	13.4	13.7	13.2	13.45	13.8	13.8	13.8	13.0	13.1	13.05	12.1	12.4	12.25	12.2	12.3	12.25	1.55	13.0
„ (indirekt best.): b	—	—	—	12.4	12.3	12.35	11.5	11.5	11.5	13.0	13.3	13.2	12.5	12.9	12.7	11.2	11.0	11.1	11.2	11.4	11.3	2.1	12.0
Gesamtlösliches c	—	—	—	78.1	78.1	78.1	79.2	78.8	79.0	76.7	76.7	76.7	78.3	78.2	78.25	77.2	78.3	77.75	78.2	78.3	78.25	2.3	78.0
Unlösliches: 100 — (a + c)	—	—	—	8.5	8.5	8.5	7.1	8.0	7.55	9.5	9.5	9.5	8.7	8.7	8.7	10.7	10.3	10.5	9.6	9.4	9.5	2.95	9.05
„ 100 — (b + c)	—	—	—	9.5	9.6	9.55	9.3	9.7	9.5	10.3	10.6	10.2	9.2	8.9	9.05	11.6	10.7	11.15	10.6	10.3	10.45	2.1	10.0
Nichtgerbstoffgehalte:																							
Nach d. Zeuthen'schen Verfah.	6.6	6.2	6.4	5.7	5.7	5.7	6.6	6.4	6.5	5.6	5.6	5.6	5.3	5.5	5.4	5.8	6.6	6.2	6.2	6.2	6.2	1.1	6.0
Nach d. offiz. Verfahren:																							
Freibrg. chrom. Hauptpulver	6.3	6.6	6.45	5.7	5.7	5.7	6.4	6.2	6.3	—	—	—	6.1	5.9	6.0	6.4	6.6	6.5	6.3	5.8	6.05	0.8	6.2
Amerikan. Hauptpulver	6.0	6.3	6.15	8.4	8.3	8.35	5.7	6.2	5.95	5.2	5.2	5.2	5.8	6.4	6.1	6.4	6.6	6.4	6.2	6.2	6.2	3.15	6.3
Wiener Hauptpulver	6.0	6.0	6.0	7.0	6.9	6.95	5.5	5.9	5.7	5.2	5.6	5.4	5.7	5.9	5.8	5.2	5.8	5.5	6.0	6.2	6.1	1.55	5.9

2. Gesamt-Lösliches. Bei diesen Gehalten wird man von vornherein nicht die gleiche Uebereinstimmung erwarten können wie bei den Wassergehalten, weil zu ihrer Bestimmung die Lösung, die zur indirekten Wasserbestimmung gedient hat, erst filtriert werden muss, was natürlich die unvermeidlichen Analysefehler vermehrt, besonders wenn man berücksichtigt, dass die Ansichten bei der Beurteilung der in den Analysenvorschriften verlangten optischen Klarheit durch die verschiedenen Analytiker mitunter auseinander gehen. Es kommt dies auch darin zum Ausdruck, dass die Werte für die grössten Unterschiede hier durchweg etwas höher sind als diejenigen bei den Wassergehalten. Selbst bei genauer Einhaltung der Vorschriften wird es nicht zu vermeiden sein, dass im Gehalt an Gesamt-Löslichem bei flüssigen Extrakten mitunter Unterschiede von 10% und bei festen Extrakten solche von 2—2½% auftreten. Bei dem flüssigen Fichtenrindenextrakt wurde diese Grenze wesentlich überschritten, und zwar namentlich durch das Ergebnis des einen Analytikers. Es hängt dies meines Erachtens mit der eigentümlichen Beschaffenheit des Fichtenrindenextraktes an und für sich, namentlich mit seinem Gehalte an harzartigen Stoffen zusammen, die die Herstellung eines vollständig klaren Filtrates sehr erschweren. Es würde sich empfehlen, der Untersuchung des Fichtenrindenextraktes nach dieser Richtung hin eine besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden und zur Erzielung einer grösseren Einheitlichkeit in den Ergebnissen das von dem Berichterstatter an anderer Stelle vorgeschlagene Mittel (Anschütteln der Lösung mit einigen cem Chloroform) zu benutzen.

3. Unlösliches. Das Unlösliche ist von dem Wassergehalt und dem Gesamtlöslichen abhängig, woraus ohne Weiteres zu folgern ist, dass die Ergebnisse verschiedener Analytiker unter Umständen noch grössere Unterschiede aufweisen können als es bei den Bestimmungen der Fall ist, aus denen sich der Gehalt an Unlöslichem ableitet, namentlich als beim Wassergehalt und beim Gehalt an Gesamt-Löslichem; es wird dies namentlich dann der Fall sein, wenn die Unterschiede in den betreffenden Bestimmungen der verschiedenen Analytiker sich nach verschiedenen Richtungen hin bewegen. Es darf dies bei der Beurteilung der Gehalte an Gesamt-Löslichem nicht übersehen werden und man darf deswegen die Anforderungen an die Uebereinstimmung in den Gehalten an Unlöslichem nicht zu hoch stellen. In den Zusammenstellungen 1—6 sind zwei Gehalte an Unlöslichem aufgeführt, und zwar diejenigen, die sich aus der direkten Wasserbestimmung, und diejenigen, die sich aus der indirekten Wasserbestimmung ergeben. Die grössten Unterschiede sind ungefähr die gleichen wie bei dem Gesamt-Löslichen und bei den nach den beiden Erfahren ermittelten Gehalten auch etwa die gleichen. Bei dem Fichtenrindenextrakt ist die Uebereinstimmung aus dem bereits unter „Gesamt-Lösliches“ angeführten Grund weniger gut und bei dem festen Quebrachoextrakt wegen der zur Untersuchung verwendeten geringen Extraktmenge. Es liegt keine Gesetzmässigkeit darin vor, dass bei bestimmten Analytikern die höchsten und bei bestimmten anderen die niedrigsten Gehalte an Unlöslichem gefunden worden sind.

Fasst man die bei dem Gesamt-Löslichen und dem Unlöslichen gefundenen Ergebnisse nochmals zusammen, so ist hervorzuheben, dass die Uebereinstimmung abgesehen von dem Fichtenrindenextrakt, der eine besondere Beurteilung erfahren muss, im Grossen und Ganzen eine genügende ist, besonders wenn man

berücksichtigt, welche und wieviel Fehlerquellen hierbei mitwirken. Auf Grund meiner eignen Erfahrungen möchte ich im Anschluss hieran noch bemerken, dass die Uebereinstimmung bei Extraktuntersuchungen, die als sogen. Handelsanalysen von verschiedenen Laboratorien ausgeführt werden, mitunter weniger gut ist und dass die Unterschiede hierbei namentlich im Gesamt-Löslichen, also auch im Gerbstoffgehalt, und im Unlöslichen auftreten.

4. Nichtgerbstoffgehalte. Die Gehalte sind, wie aus dem Arbeitsplan und aus den Zusammenstellungen ersichtlich ist, nach dem Zeuthen'schen Verfahren und nach dem offiziellen Verfahren mit Freiburger chromiertem Hautpulver und ferner nach dem offiziellen Verfahren mit amerikanischem und mit Wiener Hautpulver bestimmt worden. Es hat sich hierbei gezeigt, dass, wie aus den grössten Unterschieden hervorgeht, die von den verschiedenen Analytikern erzielte Uebereinstimmung bei dem Zeuthen'schen Verfahren die beste ist, dann kommt das offizielle Verfahren unter Verwendung des Freiburger chromierten Hautpulvers, weit weniger günstig ist sie bei dem offiziellen Verfahren mit amerikanischem und mit Wiener Hautpulver. Vergleicht man die Mittelwerte bei den auf vier verschiedene Weisen erhaltenen Nichtgerbstoffgehalten, so ergeben sich fast in allen Fällen, abgesehen von geringen Abweichungen, annähernd dieselben Werte, nur bei dem Kastanienextrakt findet man mit dem Wiener Hautpulver im Mittel einen um 0.8% niedrigeren Nichtgerbstoffgehalt. Es ist noch besonders zu bemerken, dass Prof. Dr. Philip und Dr. Moll bei dem Kastanienextrakt- und Eichenholzauszug nach dem Zeuthen'schen Verfahren einen etwas höheren Nichtgerbstoffgehalt finden, wie nach dem offiziellen Verfahren mit den beiden anderen Hautpulvern, bei Prof. Dr. Philip trifft dies auch auf den kaltlöslichen Quebrachoextrakt zu. Es ist ferner noch zu erwähnen, dass Herr Weisspflock, Dr. Sluyter und Dr. von Schroeder mit Ausnahme des Kastanienextraktes nach dem offiziellen Verfahren mit amerikanischem und Wiener Hautpulver meist höhere Nichtgerbstoffgehalte gefunden haben als nach dem Zeuthen'schen Verfahren und nach dem offiziellen Verfahren mit Freiburger chromiertem Hautpulver. Das Endergebnis ist, dass das Zeuthen'sche Verfahren die beste Uebereinstimmung liefert, was übrigens nicht unerwartet kommt, denn dieses Verfahren vereinfacht die Ausführung des offiziellen Verfahrens ausserordentlich und mit solchen Vereinfachungen vermindert sich naturgemäss auch die Anzahl der auf das Ergebnis einwirkenden Fehlerquellen. Es ist infolgedessen wünschenswert, dass das Zeuthen'sche Verfahren, das, wie ich auch an dieser Stelle nochmals hervorheben will, keine grundsätzliche Aenderung, sondern lediglich eine Verbesserung und Vereinfachung der Ausführung des offiziellen Verfahrens darstellt, allgemein angenommen wird und dass zu diesem Zwecke die Deutsche Sektion auf der im Herbst d. Js. in Paris stattfindenden Konferenz einen daraufhin zielenden Antrag stellt. Die internationale Analysenkommission hat sich übrigens auch schon mit der Prüfung des Zeuthen'schen Verfahrens beschäftigt, doch sind die Ergebnisse bis jetzt noch nicht veröffentlicht worden.

Im Anschluss an die vergleichenden Untersuchungen sind, wie ebenfalls aus dem Arbeitsplan zu ersehen ist, auf vier verschiedene Weisen auch blinde Versuche ausgeführt worden, um zu sehen, welche Mengen von Hautstoffen in Lösung gehen. Die Ergebnisse sind in der Zusammenstellung 7 niedergelegt. Es hat sich hierbei gezeigt, dass diese Mengen durchaus nicht

TABELLE VII.
Blinde Versuche.

	Dr. Allen			Deutsche Gerberschule Weispflock			Dr. Moll			Prof. Dr. Philip			Dr. Siehling			Versuchsanstalt Dr. Snyter			Dr. v. Schröder		
	1	2	Mittel	1	2	Mittel	1	2	Mittel	1	2	Mittel	1	2	Mittel	1	2	Mittel	1	2	Mittel
Lösliche Hautstoffe in 50 cem:	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
Nach dem Zeuthen'schen Verfahren	10	13.4	11.7	6.5	6.5	6.5	4.8	4.2	4.5	3	4	3.5	4.7	4.0	4.35	6.0	5.4	5.7	6.6	3.4	5.0
Nach dem off. Verfahren: Freib. chrom. Hautpulv.	5.4	4.2	4.8	5.5	5.5	5.5	6.0	6.0	6.0	—	—	—	4.5	3.3	3.9	7.2	7.8	7.5	10.0	12.8	11.4
Nach dem off. Verfahren: Amerikan. Hautpulver	4.8	3.0	3.9	6.6	7.4	7.0	3.0	2.4	2.7	3	3	3	5.0	3.0	4.0	7.2	8.4	7.8	7.4	7.4	7.4
Nach dem off. Verfahren: Wiener Hautpulver . .	2	2	2	6.5	6.5	6.5	2.6	2.4	2.5	1	0	0.5	4.0	4.5	4.25	4.2	4.2	4.2	7.4	7.4	7.4

so niedrig sind, als sie von anderen Seiten für derartige blinde Versuche angegeben worden sind; nur bei dem Wiener Hautpulver ist Prof. Dr. Philip auf 1.0 und auf 0.0 mg gekommen. Da, wie ich übrigens als selbstverständlich voraussetze, die bei quantitativen Arbeiten erforderlichen Vorsichtsmassregeln in allen Fällen beobachtet worden sind, so bleiben diese Unterschiede vorläufig noch unaufgeklärt. Praktisch sind übrigens nach meinen Erfahrungen diese Unterschiede belanglos, weil sich bei Gegenwart von Gerbstoff die Verhältnisse ganz anders abspielen als bei dem blinden Versuch mit reinem Wasser. In einigen Fällen hat nämlich das chromierte Hautpulver recht grosse Mengen an auswaschbaren Stoffen ergeben, während es bei den vergleichenden Bestimmungen keine höheren Gehalte lieferte. Der höhere Gehalt in diesem Falle erklärt sich zum Teil dadurch, dass das zu den Versuchen verwendete chromierte Hautpulver etwas stärker aufquoll, wie das sonstige und infolgedessen sich weniger gut auswaschen liess, was einen höheren Gehalt an löslichen Stoffen bei der Ausführung der blinden Versuche mit sich bringt. Bei den blinden Versuchen mit einem Hautpulver, das weniger aufquillt, betrugen nach den Erfahrungen des Berichterstatters die Mengen an löslichen Stoffen mitunter nur 1—3 mg. Vergleichende Versuche haben aber gezeigt, dass bei der Verwendung für die Nichtgerbstoffbestimmungen in solchen Fällen keine anderen Gehalte gefunden werden, als bei der Verwendung eines stärker quellenden Hautpulvers. Diese Tatsache ist ein Beweis dafür, dass der Gehalt an löslichen Stoffen keine so grosse Rolle spielt, als mitunter angenommen wird. Im Grossen und Ganzen wird man jedoch bestrebt sein müssen, ein Hautpulver zu verwenden, dessen Gehalt an löslichen Stoffen möglichst niedrig ist. Die in den letzten Jahren in den Handel gebrachten Partien von chromiertem Hautpulver entsprechen dieser Anforderung.

**Extracts from
other Journals:**

**Auszüge aus anderen
Zeitschriften:**

**Extraits
d'autres journaux:**

(Pharmazeutische Zentralhalle. No. 41. Jahrgang XLIX.)

Zum Nachweis der Borsäure verwenden C. Mannick und H. Priess als Apparat einen Mikrogaabrenner, der einen kräftigen Luftstrom ansaugen und mit etwas rauschender Flamme brennen muss, und einen Beckmann'schen chemischen Zerstäuber, dessen Gefäss mit der zu prüfenden Asche, 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 4 ccm Methylalkohol beschickt wird. Dieses Flüssigkeitsverhältnis ist von Bedeutung für die Empfindlichkeit und ist stets beizubehalten. Auf diese Weise ergibt $\frac{1}{10}$ mg Borsäure eine deutliche, etwa 20 Sekunden bestehen bleibende Flammenfärbung. Kupfer und Baryum stören die Reaktion nicht.

Man verfährt auf folgende Weise: 5 g der möglichst zerkleinerten Substanz werden in einem kleinen, mit Ausguss versehenen Porzellanmörser mit 25 ccm 20% Schwefelsäure innig verrieben und dann mit 90% Alkohol in der Weise extrahiert, dass die Masse mit kleinen Mengen Alkohol mittelst des Pistills gut durchgeknetet wird. Der Alkohol wird in einen Messzylinder abgegossen, bis die Auszüge 50 ccm betragen. Dann wird filtriert. 20 ccm

des Filtrates werden in einer Platinschale mit 0,5 ccm 15% Natronlauge eingedampft, und der Rückstand verascht. Die Asche wird mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Hat die Gasentwicklung aufgehört, giesst man die Lösung möglichst vollständig in das Gefäß des Zerstäubers, zündet die Flamme an und prüft, ob sie farblos brennt. Dann gibt man 4 ccm Methylalkohol in die Platinschale, rührt um und giesst in den Zerstäuber über, der in leicht schüttelnder Bewegung erhalten wird. Bei Gegenwart von Borsäure brennt die Flamme nach einigen Sekunden mit grün gesäumter Flamme, die gegen einen dunklen Hintergrund beobachtet wird. Der Rest des alkoholischen Filtrats wird zur Curcumareaktion verwendet, für die die Fendler'sche als die beste zu betrachten ist.

F. G.

(Pharmazeutische Zentralhalle. No. 44. Jahrgang XLIX.)

Zur Erkennung der Endreaktion bei der Zuckerbestimmung mittels Fehling'scher Lösung empfiehlt Dr. Wilh. Menghert die Verwendung eines Reagenzpapiers, das man sich durch Befeuchten von feinem Schleicher'schen Filtrierpapier (Typ. No. 589) mit Essigsäure und Kaliumferrocyanidlösung und Trocknen herstellt. Man verwendet es zu Tüpfelproben, bei denen sich, so lange noch Kupfer in Lösung ist, ein Ring an der Randzone bildet. Dieser tritt nicht mehr auf, wenn alles Kupfer reduziert ist. Mit dem Ablassen des Ringes schreiten dagegen andere Erscheinungen vorwärts, und zwar die Bildung eines Kernes in der Mitte, der immer dunkler wird. Dieser entsteht aus dem in der Flüssigkeit schwebenden Kupferoxydul. Ist das abgeschiedene Kupferoxydul abgelagert, so kommt dieser Kern nicht mehr zum Vorschein.

F. G.

(Pharmazeutische Zentralhalle. No. 45. Jahrgang XLIX.)

Bei der **Phosphorsäurebestimmung in Aschen** machten Sh. Leavith und J. A. Le Clerc die Beobachtung, dass ein Teil der Phosphorsäure bei der Veraschung in eine Form übergeht, die mit Molybdänsäure nicht gefällt wird. Zur Vermeidung zu niedriger Analysenergebnisse ist es erforderlich, die Aschen nach der Neumannschen Methode mit 5 bis 10 ccm eines Gemisches von gleichen Teilen konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure aufzuschliessen.

F. G.

(Pharmazeutische Zentralhalle. No. 45. Jahrgang XLIX.)

Eine neue Reaktion der Mineralöle beschreibt F. Schulz. Eine Auflösung der käuflichen Pikrinsäure gibt mit Mineralölen und Harzölen eine rote Färbung. Das raffinierte Petroleum wird kirschrot, Vaselineöle und Schmieröle je nach dem Raffinatsgrade dunkler rot. Die Reaktion dürfte den hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren Sauerstoffverbindungen allgemein zukommen. Ganz reine Pikrinsäure gibt die Reaktion nicht, es scheinen also niedrigere Nitrierungsstufen oder höhere Homologe eine Rolle zu spielen. In Mischungen mit tierischen oder pflanzlichen Ölen tritt die Reaktion selbst bei starken Verdünnungen genügend deutlich ein.

F. G.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 409.

Collegium.

21. V. 1910.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Notice.

The next General Conference of the I. A. L. T. C. will be held in Paris about the middle of September. The corresponding Secretaries and others are requested to send in to the General Secretary (Leathersellers Technical College, 176 Tower Bridge Road, London S. E.) any subject they wish placed on the Agenda for discussion on or before the 15th June. Members are reminded that no papers may be read at the Conference and only papers discussed which have already been published. The Agenda for the Conference will be published in the „Collegium“ early in July.

Dr. J. Gordon Parker,
Hon. Gen. Sec.

Bekanntmachung.

Die nächste Konferenz des I. V. L. I. C. wird in Paris etwa um Mitte September a. c. abgehalten werden. Die korrespondierenden Sekretäre sowie alle Mitglieder werden ersucht, an den Ehren-Generalsekretär (Leathersellers Technical College, 176 Tower Bridge Road, London S. E., England) spätestens bis zum 15. Juni d. s. Jahres alle diejenigen Gegenstände einzusenden, die sie auf die Tagesordnung zwecks Diskussion und Beratung gesetzt zu haben wünschen.

Die Mitglieder werden daran erinnert, dass auf der Konferenz keine Vorträge gehalten oder Abhandlungen verlesen werden können, und dass nur solche Gegenstände besprochen werden können, die schon vorher veröffentlicht worden sind. Die Tagesordnung für die Konferenz wird anfangs Juli im „Collegium“ bekannt gegeben werden.

Dr. J. Gordon Parker,
Ehren-Generalsekretär.

Publication.

La prochaine conférence de l'A. I. C. I. C. se tiendra à Paris vers la mi-Septembre a. c. Les secrétaires correspondants ainsi que tous les membres de l'association sont priés de communiquer au secrétaire général d'honneur (Leathersellers Technical College, 176 Tower Bridge Road, London S. E., Angleterre) au plus tard jusqu'au 15 Juin de l'année toutes

les questions qu'ils désirent voir figurer sur l'ordre du jour pour être discutées.

Nous rappelons aux membres qu'aucune communication et aucun travail ne peuvent être lus et communiqués à la conférence et que seuls les travaux qui ont déjà été publiés avant la conférence peuvent être mis en discussion. L'ordre du jour de la conférence sera publié commencement de Juillet dans le Collegium.

Dr. J. Gordon Parker,
Secrétaire général d'honneur.

The Value of the „Non-Tans“ in Tanning Materials.¹⁾

*Der Wert der „Nichtgerbstoffe“ in den Gerbmateriellen.
La valeur des „non tannants“ dans les matières tannantes.*

By Dr. J. GORDON PARKER.

The question of the value of the non-tans in an extract or tanning material has never, to my knowledge, been satisfactorily settled, and has become more acute of late years owing to the introduction of closed autoclaves for the extraction of the wood in the manufacture of extracts, instead of the use of open extraction vats. This has resulted in the manufacture of what are commonly called „pressure extracts“, i. e., extracts which are manufactured by extracting the material from which they are made under pressure of one or two atmospheres. It is claimed that the more thorough the extraction which is given the greater is the yield of soluble substances obtained from the wood. The temperature at which the extraction takes place is higher owing to the increased pressure. While this results in a greater yield of soluble substances, it is a well established fact that extraction under pressure and at high temperatures decomposes a certain amount of tannic acid. The object of this investigation was, therefore, to find out, and if possible establish on practical scientific lines, which was the more valuable to the tanner, an extract made by open extraction containing a low percentage of non-tans, or an extract made from the same material by the aid of closed autoclaves or pressure vats containing a lower percentage of tanning and a much higher percentage of non-tanning substances. The two extracts chosen are two well known French extracts which are both largely sold in the English market at practically the same price, and the samples with which the experiments were carried out gave the following analyses, which were carried out by both methods of analysis, viz., the present International method and the now obsolete filter-bell method: (See Table page 175.)

Extract „A“ represents a well-known pure French chestnut extract extracted on the open batteries of vats afterwards decolorised by blood and concentrated. Extract „B“ represents a similar extract made from the same wood but extracted in closed autoclaves under pressure, and afterwards decolorised by blood.

¹⁾ Reprint, kindly sent by the author from the Journal of the Society of Chemical Industry, March 31, 1910. No. 6, Vol. XXIX.

	Extract A.		Extract B.	
	Present International method.	Old filter-bell method.	Present International method.	Old filter-bell method.
	%	%	%	%
Tannin	30.1	31.3	27.0	29.4
Non-tannins	8.9	7.7	13.6	11.2
Insoluble	0.6	0.6	0.8	0.8
Water	60.4	60.4	58.6	58.6
	100.0	100.0	100.0	100.0

Before passing to the practical part of the work, the above analyses are well worthy of study. With extract „A“ the difference in non-tans is only 1.2, but in extract „B“ the difference between the two methods is 2.4. One of the chief reasons why the old filter-bell method of analysis was condemned by the I. A. L. T. C. was the fact that by the filter-bell process part of the non-tans were retained by surface attraction and were reported as tannins (*vide* Comm. Report¹⁾ and Procter and Blockey²⁾ and, therefore, the purer the extract the less the difference should be between the two methods of analysis.³⁾ It should be noted that the difference in extract „B“ is double the difference in extract „A“. In passing, it is undoubtedly the reason why the manufacturers of pressure extracts so strongly protested against the introduction of the new method, and even now will only give a guarantee when it is insisted upon.

The practical tests were divided into four series. The first consisted of taking 12 butts cut from English market hides, the average green weight of which was 74 lb.; these butts were divided into four parts, and two parts from each butt used in each extract. This procedure was adopted throughout the series. In the first series, the butts were tanned in a mixed liquor made from oak bark, myrabolams and gambier for the first 12 days, after which the marked pieces were separated and the further tanning carried out in handlers. These handler pits were made up with the extracts, in the one case „A“, and in the second case „B“. The goods were handled in these pits daily for five weeks, 2 lb. of extract being added each day; they then passed on to layers, which were made up by taking half the handler liquor and strengthening with these specific extracts; the first layer was made to a strength of 65° Bk., and in order to duplicate as far as possible the conditions of the tanning, for every 24 butts 64 lb. of coup valonea was dusted in between the butts to keep them apart. At the end of the fortnight, the goods were taken out and given a second layer in the same liquor, after the strength had been raised to 75° Bk., and were left in this for three weeks. At the end of this period a new liquor was made from the leaches consisting of bark, valonea, and myrabolams of 40° Bk. Exactly equal portions of this

¹⁾ Collegium, 1907. 2:3—261.

²⁾ Journal Soc. Chem. Ind., 1903. xxii. 482—484.

³⁾ Collegium, 1907. 41—56.

liquor were put into each pit, and the strength raised from 40° to 85° Bk. by the addition of the specific extract. The butts were put down again, dusted with the same quantity of valonea, and left for four weeks. This makes a total of 16 weeks in the tan yard. The goods were now taken out, allowed to trip for three days, scoured by hand, oiled, rolled, and dried; no vatting, bleaching or other similar treatment was given, the leather being finished and dried in the natural way. An analysis of the finished leather, gave the following results:

	„A.“	„B.“
Hide substance	36.2	37.3
Tanning matters	49.2	48.3
Mineral ash	0.6	0.4
Moisture	14.0	14.0
	100.0	100.0
Tannin figure	136.0	128.5

On the resulting leather being weighed and calculated back on to the pelt weight, these trials gave for „A“ extract 72.1% of leather calculated on the limed pelt weight, and for „B“ extract exactly 70%.

The second series of experiments was carried out in a slightly different manner. The quantity and quality of pelt taken was the same, and the butts were passed through a series of suspender pits containing a mixed liquor for the same period, viz., 12 days, and were afterwards put through handler pits made up exactly as in the first series. The pack was divided into two as before, and instead of the extract being weighed in, it was measured in, in such a way as to keep the liquors in the two sets of pits exactly the same strength of tan as given by analysis. The handlers commenced with an analytical strength of 5% of tannin; this was gradually increased, until at the end of four weeks the strength of the liquor was 7% of tan by analysis. The goods were handled in this liquor daily, and each pack treated in the same manner. After a month the goods went through three layers, but these layers were made up by taking a leach liquor containing about 4% of tan and making this up with the extract to 8% of tannin for the first layer, 10% of tannin for the second layer, and 12% of tannin for the third. The total time of tannage was 17 weeks. The two packs were removed from the pits, allowed to drip, scoured and finished exactly as the first series. The yield in leather calculated on the limed weight was for extract „A“ 73.6, and for extract „B“ 71.8. This result indicated that the non-tans contained in „B“ extract had not played any very important part, as on referring to the original analysis, it will be seen that, made up on the analytical strength, the density of „B“ liquors must have been materially higher than „A“ liquors. As a matter of fact, the last layer containing 12% of tan registered for „A“ liquor 91° Bk., for „B“ liquor 107° Bk.

Having now at my disposal old liquors mellowed from use in the previous series, containing in the one case „A“ extract, and in the second „B“, it was thought that results could be obtained similar to the results in ordinary tan yard working. Again, as in the first two series, the same number of butts were taken, divided, and tanned in two sets of suspenders of equal strength,

but separately, one set containing mellow liquor, containing „A“ extract, the other blended with „B“. After passing through these suspenders for 12 days (they were strengthened each day), the goods were then put in the handlers, which were made from the layer liquors of the previous test. After four weeks in the handlers, these goods then went into the old layer liquors which had been used for the previous experiment, after which a perfectly new liquor was made with fresh leach liquor raised to 80° Bk. with each of the two extracts. The goods were dusted as before with valonea cup, left in the second layer for three weeks, the layer being afterwards strengthened to 90° Bk. with more extract and left for five weeks. The subsequent shed work, drying, rolling etc., was the same. The yields of leather calculated on the limed weight, were for series „A“ 73.8, series „B“ 71.6. The appearance of the finished leather from these three series of experiments was then compared. Leaving aside the question of colour, series „A“ were in each case firmer and more solid than „B“. The leather was, if anything, thicker and plumper. The leader tanned in the „B“ series had a distinctly mellow feel, and would have been too soft for the English market. A comparison of the physical quality of the leather was then made. The following is the mean of six tests from six separate pieces of each:

Series „A“.

Loss on washing	19.6
Water penetration test	196 hours.
Water absorption test	$\frac{3}{4}$ inch.

Series „B“.

Loss on washing	21.3
Water penetration test	143 hours.
Water absorption test	$\frac{7}{8}$ inch.

The above series of experiments appears to prove that as regards actual tanning of leather, better results are obtained both for weight and firmness with an extract containing a low percentage of non-tans, or at least one may certainly claim that in the above work the higher percentage of non-tans have not in any way contributed either to weight or firmness, as in each of the three separate experiments, extract „A“ gave better results than „B“. It has, however, been claimed that one of the chief advantages of an extract containing a high percentage of non-tans lies in its use as a vatting or retanning agent. In order to test this, 24 butts were now taken, four from each of the three experiments with „A“ extract, and four from each of the experiments with „B“. These 24 butts were now again divided into two parcels, so that an equal number of „A“ butts and „B“ butts were in each pack. The whole 24 were now wet back in a weak tan liquor until thoroughly wet through; this lasted three days, after which they were allowed to drip over night. The weights of these butts were carefully noted in the dry state before wetting. Two vats were now prepared, each made up to 100° Bk. with the two extracts. The basis of each liquor was an ordinary clear liquor from the leach of 45° Bk., and sufficient extract was added to raise the strength to 100° Bk. in the one with „A“ extract, and in the other vat with

„B“ extract. The temperature of the vats was now brought to 110° F. and the butts handled in, each set being kept separate. They were handled twice the first day, next morning raised, and the strength of the liquor raised to 110° Bk. with their respective extracts, the temperature was again raised to 110° F. and the goods replaced. The third day the strength was raised a further 10° by the addition of the extract, the temperature raised to 115° F. and the goods replaced. At the end of four days the butts were removed, allowed to drip for four hours, and afterwards rapidly rinsed through a cool sumac liquor; they were now allowed to drip overnight, wiped over on the flesh and grain, oiled, and dried slowly in a cool dark room; when in suitable condition, they were hand pinned, oiled, rolled, and finished in the usual manner. The leather was then dried and weighed. All these processes were carefully carried out at the same time and under the same conditions, so as to make the work absolutely comparable. The resulting gain in weight was as follows:

Pack „A“ gained 4.20%. Pack „B“ gained 4.4 %, or a gain of 2/10 % in favour of the extract with the higher percentage of non-tans. This vatted leather was now tested to ascertain the amount of soluble matter which could be removed on washing and also as resistance to water:

The following are the results in triplicate:

Series „A.“

Loss on washing	21.80%
Water penetration test	166 hours.
Water absorption test	7/8 inch.

Series „B.“

Loss on washing	22.10%
Water penetration test	130 hours.
Water absorption test	7/8 inch.

These tests again point to the fact that a high percentage of non-tans in the tanning materials is conducive to water absorption, and does not tend to the production of a leather of a high water-resisting character. This undoubtedly seriously mitigates against the slight advantage in weight which is obtained in the vatting of the samples with „B“ extract.

The above experiments were carried out on a full commercial scale; altogether 48 full size butts were used, each butt being cut into four pieces in order that they could be tanned in the pits which were at our disposal, these being 2 feet 6 inches cube. The resulting tanned leather, therefore, weighed over half a ton, and in each case the general principles and processes of tanning as carried out in this country on a large scale in the tannery, were duplicated as far as possible.

It is also interesting to note that the extrat „A“ in each case penetrated more rapidly than „B“, the goods being struck through in the handlers in from seven to nine days sooner than the corresponding pieces in the handlers made with „B“ extract. This also means considerable advantage to the tanner.

The above work, had time permitted, would have been extended, and might with advantage have been extended in the direction of further analysis of the liquors at various stages and of the products formed by fermentation,

etc., in the pits. This would have necessitated a larger amount of labour than was at the time possible. Several analyses were, however, carried out of the waste liquors, and the development and acidity formed carefully noted, but in no case was there any material difference. On the three tests the acidity of the liquors was measured each day and kept uniform throughout. The hinder liquors from „B“ extract always contained correspondingly higher percentages of non-tans, as was only to be expected.

While not claiming that the above work conclusively proves that the non-tans are useless as regards actual formation of leather, it indicates that a high percentage of non-tans in an extract is of no advantage. As it had been noticed that leather always appeared to tan quicker and strike through more rapidly in the extract containing the lower percentage of non-tans than in extract „B“; it was thought desirable to carry out a comparative series of tests on the speed of tanning and to ascertain whether or not the non-tans retard the penetration of the tannin. To this end, a portion of a carefully delimited butt was cut up into a number of small pieces, each 4 inches square. A number of these pieces, chosen as far as possible of equal weight and substance, were then treated in the following manner.

The pieces were thoroughly washed in distilled water in rotating glass churns, the water was then poured off, the pieces of pelt scudded and freed as far as possible from excess of moisture, and then divided into four sets, each of four pieces, marked—1 to 4, and four pieces of each mark were placed into rotating glass churns with a litre of distilled water and churned for 10 minutes, after which to churn 1a was added 20 grams per litre of extract A, to churn 1b, 20 grams of extract B; churn 2a, 20 grams of extract A plus 20 of glucose; to churn 2b, 20 grams of extract B plus 20 grams of glucose. These churns were then slowly rotated by means of an electric motor, for about 15 minutes in each hour; at the end of six hours a further 20 grams of the specific extract was added to each churn, a further 20 grams after 24 hours, 50 grams after 48 hours, 100 grams 24 hours later, and a further 100 grams at the end of the fourth day. The tannage was then continued for a further two days, making a total of six days. The remaining two sets of pieces were suspended on glass rods in liquors made in the same manner so as to tan slowly, imitating as far as possible the usual commercial process in the tannery; commencing with a liquor of 10 grams per litre, this was strengthened by the addition of 10 grams per day for 14 days, the pelt being handled up, and the liquors well stirred three times a day. From each set of leathers pieces were taken for analysis, and after rinsing through water were subsequently dried, and the percentage of nitrogen estimated by Kjeldahl's method. The results in the following table give the tanning figure, which expresses the number of units of tan combined with 100 parts of dried hide substance.

	After 24 hours.	After 48 hours.	After 72 hours.	After 96 hours.	After 6 days.
1 A.	42	70	94	109	131
1 B.	41	69	91	104	126
2 A.	43	68	90	102	126
2 B.	42	67	88	100	120

Still tannage.

	After 24 hours.	After 48 hours.	After 72 hours.	After 6 days.	After 8 days.	After 10 days.	After 14 days.
A.	26	50	71	89	101	109	113
B.	27	49	70	86	97	103	108

The above figures confirm in a striking manner the work done by Stiasny (Collegium 1909, 385, p. 395), who showed that the higher the percentage of non-tans present in a tan liquor, the slower the penetration into the pelt.

The above work indicates that the high value placed in some quarters on the „non-tans“ of a tanning extract is extremely problematic. It is the intention of the author to carry this work further by means of standard solutions of tanning material containing various percentages of non-tannins of varying constitution.

The author desires to express his thanks to Mr. Van Gijn and others for their assistance in checking many of the „Kjeldahl“ and other results.

Extracts from Auszüge aus anderen Extraits
other Journals: Zeitschriften: d'autres journaux:

(Pharmazeutische Zentralhalle. No. 50. Jahrgang XLIX.)

Ueber die Haltbarkeit der Permanganatlösung hat J. W. Hammer eine Arbeit veröffentlicht, aus der hervorgeht, dass nach Zerstörung der im Wasser oder an den Wänden des Gefäßes befindlichen organischen Körper durch die Permanganatlösung der übrige unzersetzte Teil der Permanganatlösung gewissermassen unbegrenzt haltbar ist. Es ist also eine alte Permanganatlösung titerbeständig, sobald sie vor Licht geschützt aufbewahrt und in keiner Weise verunreinigt wird.

F. G.

(Pharmazeutische Zentralhalle. No. 45. Jahrgang XLIX.)

Ueber Gallen macht Prof. Dr. Meyer folgende Mitteilungen: Wie verschiedene Borkenkäfer sich als Larve oder Insekt in den Larvengängen der Hölzer nicht vom Holze nähren, sondern von mikroskopisch kleinen Pilzen, mit denen die Gängen ausgekleidet sind, so tritt diese Erscheinung auch bei von anderen Insekten hervorgebrachten sogenannten Gallenbildungen an Pflanzen auf. Namentlich sind es die Gallmücken, die derartige Pilzbildungen züchten. Ihre Gallen sind ebenfalls mit Pilz-Mycelium ausgekleidet, das den Larven zur Nahrung dient und mit dem Namen Ambrosia bezeichnet wird. Wie die Forschungen ergeben, werden Sporen des Pilzes vom Insekt selbst mit in die Galle gebracht. Nach den äusserst schwierigen Versuchen, diesen Pilz zu züchten und zu bestimmen, wurde erkannt, dass er zur Gattung Thoma gehört. Ob das Vorhandensein desselben für das Tier unbedingt notwendig ist, ist noch nicht erwiesen, aber es scheint für die glückliche Entwicklung der Larve hohe Bedeutung zu besitzen.

F. G.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 410.

Collegium.

28. V. 1910.

DECEASED:

GESTORBEN:

DÉCÉDÉ:

Herr **Carl Renner**, in Firma Carl Feuerlein, **Feuerbach** bei
Stuttgart (Deutschland).

On Old Limes.

Ueber alte Aescher. — Sur les vieux pelains.

By EDMUND STIASNY.

Received for publication 22. IV. 1910.

Our knowledge of old soaks and old limes will remain insufficient as long as we have no simple means of determining the different chemical compounds which are present in these liquors. The total amount of Nitrogen found by the Kjeldahl-analysis will never give us an idea of the nature and origin of the splitting-up products of hide substance, and the practical methods of analysis which are in use cannot answer all the questions which the tanner, and still more the Leather trades' chemist, has to ask in this matter. A few remarks on the practical methods, which have partially been mentioned in „Collegium“ 1908, p. 372, may not be out of place. The simplest method is to titrate the filtered lime liquor with $\frac{1}{10}$ N-HCl. and to state any amount of HCl over that required for a saturated (about $\frac{1}{21}$ N) lime solution, as a measure of the dissolved hide substance. In this method the ammonia formed is determined but not the products of less hydrolyzed hide substance.

Another method suggested by H. G. Bennett (Collegium 1909 p. 194) consists of two titrations of the filtered lime liquor with $\frac{1}{10}$ N-HCl using phenolphthalein and methyl-orange as indicators, the difference being a measure of the dissolved hide substance. This method, the principle of which, has been described by the author („Der Gerber“ 1906 p. 229) is not correct, if sulphides are present; besides the constancy of the factor $\frac{\text{mg N}}{\text{cc } \frac{1}{10} \text{ N-HCl}}$ claimed by Mr. Bennett could not be verified by the author.

Finally the method suggested in „Collegium“ 1908 p. 371 may be mentioned. This method will be taken as a starting point for the following observations and therefore recapitulated. It is based on the fact found by Schiff,¹⁾ that formaldehyde reacts with amino-acids forming methylen-amino-acids which are distinctly acid and allow a sharp titration with phenolphthalein as indicator, while the amino-acids themselves react almost neutral. Soerensen²⁾

¹⁾ Annalen der Chemie 310 p. 25 (1899); 1bid 319 p. 59 and 287 (1901); 1bid. 325 p. 848 (1902).

²⁾ Biochemische Zeitschrift VII p. 45 (1907).

has worked out a method on this basis and he used this method for the determination of different amino-acids and for tracing the course of hydrolysis of albuminous matters. In applying this method for the analysis of old soaks and limes the author had to make some variations, the most essential of which being the removal of sulphides which often are present in these liquors and react with formaldehyde, increasing the alkalinity of the solution.

In order to remove the sulphides an addition of zinc sulphate has been suggested, and it has been shown in some cases of old soaks that by doing so no error in the figures obtained is produced. In the case of old limes however, this is not so. The dissolved hide substance in old limes becomes partially precipitated by the zinc sulphate owing to the more complicated constitution of the splitting up products (compared with those of old soaks), and an error is introduced which can amount to a considerable value²⁾ (See Table 1).

It appeared therefore necessary to find another method for the removal of sulphides without interfering with the correctness of the analysis. The following modification has been found to give satisfactory results:

50 cc. of the filtered lime are neutralized with 10% acetic acid (2—3 drops of phenolphthalein being used as indicator) then a weak (about $\frac{1}{10}$ N) iodine solution is added from a burette until a slight excess of iodine is present. Now $\frac{1}{5}$ N-NaOH is added until the phenolphthalein is reddened, and after adding 10 cc. of a neutral formaldehyde solution (40%) the titration with $\frac{1}{5}$ N-NaOH is carried out.

This method is not only free from the error of the zinc sulphate method but is also quicker than the latter. Table 1 shows the results of some determinations which were carried out by Mr. Wilkinson.

TABLE I.

50 cc. of an old filtered lime			
without addition of sulphides		+ 10 cc. Sodiumsulphide (10% ic)	
HCHO-Difference without using ZnSO ₄	HCHO-Difference in the filtrate of ZnSO ₄ -precipitation	HCHO-Difference using Iodine	HCHO-Difference in the filtrate of the ZnSO ₄ -precipitation
cc. $\frac{1}{5}$ N-NaOH 7.4	cc. $\frac{1}{5}$ N-NaOH 4.8	cc. $\frac{1}{5}$ N-NaOH 7.4	cc. $\frac{1}{5}$ N-NaOH 4.6

These figures show that the iodine method is the correct one and that the ZnSO₄-method gives too low results.

A similar retrenchment of the formaldehyde figures is produced by neutralizing the lime liquor with acetic acid and subsequent salting out with sodium chloride. As such a method — measuring the volume of the salted-out hide substance — is much used as a practical test for old limes, the figures obtained may be mentioned. (Table 2.)

²⁾ I feel much obliged to Mr. Joh. van Gyn for drawing my attention to this fact.

TABLE II.

50 cc. of an old, filtered lime	
without any treatment	neutralized with acetic acid (33% ic) then made up to 100 cc. with saturated salt solution and filtered
gave a HCHO-difference of 7.6 cc. $\frac{1}{5}$ N-NaOH	gave a HCHO-difference of 5.4 cc. $\frac{1}{5}$ N-NaOH

It is evident that by salting out only a part of the hydrolyzed hide substance can be determined.

Referring back to the determination of dissolved hide substance by the formaldehyde method, it is necessary to state that no proportionality can be found between the titration figures and the total amount of nitrogen (found by Kjeldahling). This may be explained by the following consideration:

The old lime contains Nitrogen in the form of calcium-albuminates, albumoses, peptones, monoamino-acids, diamino-acids, ammonia etc. Only those amino-groups, which are in connection with acidradicals (carboxyl groups) cause an increased acidity of the liquor after adding formaldehyde. The compounds mentioned contain very different quantities of nitrogen in this form and very different quantities of nitrogen which do not react with formaldehyde increasing the acidity of the solution. Now if the total amount of nitrogen in two old lime liquors be equal, but the proportion of the compounds mentioned above is different, a different titration figure must be expected and a different factor $\frac{\text{mg N}}{\text{cc. } \frac{1}{5} \text{ N-NaOH}}$ must result. This is, no doubt, a disadvantage of the method from the point of view of practical application, but it will be seen that it enables us to get some more information on the nature of old limes.

(I). The degree of hydrolysis.

If we take a solution of a proteid which is partially hydrolysed, we shall, by using the formaldehyde titration, get a figure of say A cc. $\frac{1}{5}$ N—NaOH. If we now take the same quantity of this solution and produce a thorough hydrolysis (for instance by boiling 6 hrs. with 20% HCl on the reflex condensor) we shall get a formaldehyde titration of say B cc. $\frac{1}{5}$ N—NaOH. B will be higher than A because many amino- and carboxyl-groups which originally have been in a —NH—CO— combination have been liberated by the hydrolysis. B will give the maximum of formaldehyde titration which can be obtained out of the proteid, A gives the formaldehyde titration according to the degree of hydrolysis which is actually present. $\frac{A}{B}$ is a factor which shows how far the hydrolysis had gone in the original solution. If $\frac{A}{B} = 1$ the hydrolysis of the liquor was complete. If $\frac{A}{B} = 0.5$, then the hydrolysis has reached 50% of the maximum hydrolysis.

One can also express the figures in a slightly different way. Assuming the Kjeldahl-figure of 50 cc. of the solution to be 100 mg. N, the formaldehyde figure in 50 cc. of the solution = 5 cc. the formaldehyde figure in 50 cc. of the solution after complete hydrolysis = 20 cc., then in the present solution

1 cc. formaldehyde difference corresponds to 20 mg. N and in the total hydrolysed solution 1 cc. formaldehyde corresponds to 5 mg N. Then $\frac{5}{20} = \frac{1}{4}$ is the degree of hydrolysis.

The following experiments might be cited as examples:

1. Gelatine. 50 cc. of 1% solution of gelatine were neutralized, then 10 cc. neutral formaldehyde solution (40%) added and titrated with $\frac{1}{5}$ N—NaOH. 5 cc. $\frac{1}{5}$ N—NaOH were required. As 50 cc. of the gelatine solution contained 89 mg N the relation will be: 1 cc. $\frac{1}{5}$ N—NaOH corresponds to 178 mg. N.

25 cc. of 1% gelatine solution has now been hydrolysed by boiling with 20% H_2SO_4 for 8 hrs. on the reflex condensor⁴⁾, after neutralizing the solution and adding 10 cc. formaldehyde 7.6 cc. of $\frac{1}{5}$ N—NaOH were required, thus 1 cc. $\frac{1}{5}$ N—NaOH corresponds to 5.8 mg. N—.

If a partially hydrolysed gelatine had been taken the amount of N corresponding to 1 cc. $\frac{1}{5}$ N—NaOH would lie between 5.8 and 178 and the factor $\frac{\text{mg. N}}{\text{cc. } \frac{1}{5} \text{ N—NaOH}}$ would be the degree of hydrolysis.

In the case of the gelatine⁵⁾ used it is $\frac{5.8}{178} = \frac{1}{80}$.

2. Witte peptone. By testing an aqueous solution of Witte peptone the relation was found to be: 1 cc. N—NaOH \rightarrow 47 mg. N.

After complete hydrolysis (as in the case of gelatine) the relation was:

1 cc. $\frac{1}{5}$ N—NaOH \rightarrow 7.2 mg N

Then Witte-peptone was fractionately precipitated with $MgSO_4$. 2 grm Witte-peptone were dissolved in 25 cc. of water and precipitated with 30 cc. of a saturated $Mg SO_4$ solution; after standing for some hours the precipitate was filtered. (I) the filtrate again precipitated with 70 cc. of the $Mg SO_4$ solution. (II) the filtrate contained the III. fraction.

By Kjeldahling and titrating (with the addition of formaldehyde) the following figures were obtained:

I. fraction:	$\frac{1}{5}$ N. NaOH \rightarrow	63 mg N.
II.	" : " " " " "	60 " "
III.	" : " " " " "	33 " "

Thus in the original witte peptone the degree of hydrolysis was $\frac{7.2}{47} = 0.15$

⁴⁾ It has ben proved by Dr. Abt that this treatment is quite sufficient for complete hydrolysis wich can be seen by the following table.

	acid employed	time of boiling hours	HCHO-difference cc. $\frac{1}{5}$ N—NaOH
0.2 gr. Gelatine	20% H_2SO_4 .	4	6.0
" "	" "	10	6.0
" "	30% "	4	6.1
" "	20% H Cl.	4	6.1
" "	" "	10	6.2

Mean: 6.1

⁵⁾ Schiff (Ann. 319 p. 287) had already stated, that Gelatine after hydrolysing with KOH gives a much higher HCHO—titration than before.

In the I. fraction the degree of hydrolysis was	$\frac{7.2}{63} = 0.11$
II. " " " " " " " " "	$\frac{7.2}{60} = 0.12$
III. " " " " " " " "	$\frac{7.2}{38} = 0.22$

These examples may show how this method enables us to get an idea of the degree of hydrolysis.⁶⁾

In applying this principle for the examination of old limes, the formaldehyde titration has to be done both in the original solution and in the solution after hydrolysing by boiling with 20% HCl for about 6 hrs. on the reflex condenser. The quotient of the figures obtained will allow us to proceed one step further in the differentiation of dissolved hide substance.

Applications of this principle will be found in a paper which Dr. Abt and the author intend to publish in one of the next issues of the „Collegium“.*)

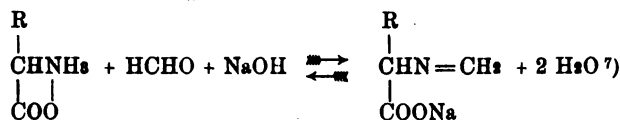
(II). The products of complete hydrolysis.

In the foregoing part of this paper the degree of hydrolysis has been spoken of; now it may be tried to get further information on the dissolved hide substance by investigating the splitting up products formed by total hydrolysis.

In the examples given above, it has been shown, that the products of complete hydrolysis of Gelatine require 1 cc $\frac{1}{5}$ N-NaOH for 5.8 mg N as a result of the formaldehyde-titration. In the case of totally hydrolysed Witte-Peptide the factor was 7.2 mg N per 1 cc $\frac{1}{5}$ N-NaOH. It is evident, that this factor will be different for different proteids and will form a characteristic figure for each individual albuminous matter. This will easily be understood, when we remember, that the splitting-up products of different proteids show quantitative and even qualitative differences, and when we consider, that these splitting-up products differ distinctly in their factor $\frac{\text{mg N}}{\text{cc } \frac{1}{5} \text{ N-NaOH}}$

This may be explained in the following lines:

If only monoamino-acids are present in the hydrolysed solution, then each cc. $\frac{1}{5}$ N-NaOH will correspond to 2.8 mg N found by Kjeldahling, because each N present will combine with formaldehyde and liberate one carboxyl group which can be titrated with alkali.



^{*)} Soerensen (l. c.) has in a similar manner traced the course of hydrolysis of several proteids by the action of different ferments, and finds, that Pepsin has much less action in splitting up into amino-acids than Pancreatin or Erepsin.

***) See this issue.**

⁷⁾ As the process given in the above equation only leads to an equilibrium being set up, as represented by the arrows, one has to use an excess of HOHO and to titrate until a \dot{H} -concentration of $10^{-8.8}$ (distinct reddening of Phenolphthalein) is reached (Soerensen l. c.).

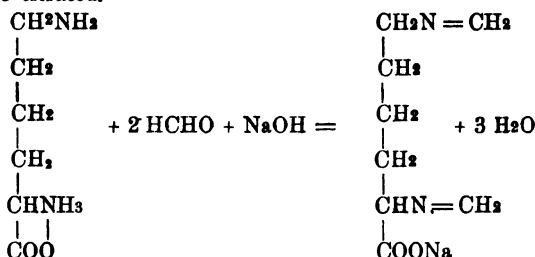
Example: 10 cc. of a 1% glycooll solution + 10 cc. formaldehyde (40%, neutral) required 6.75 cc. $\frac{1}{5}$ N-NaOH. As 10 cc. of the glycooll solution contained 18.7 mg N- the proportion found is: 1 cc. $\frac{1}{5}$ NaOH \rightarrow 2.77 mg N (calculated 2.8) Soerensen in his excellent paper has shown that Leucin, glutamic acid, aspartic acid and many other amino-acids allow such titrimetrical analysis and give results of 98–99% of the calculated amount.

The same relation of 1 cc. $\frac{1}{5}$ N-NaOH to 2.8 mg N applies also to ammonium salts.⁹⁾

In the case of diamino-acids this relation is quite different.

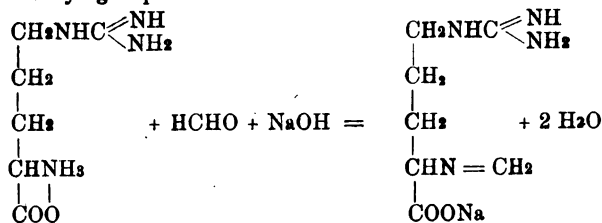
The different diamino-acids which are present in the hydrolysed hide substance must be spoken of separately.

(a) Lysin. Lysin contains two amino-groups, one of which is in connection with the carboxyl group. While both react with formaldehyde, only the latter one liberates a carboxyl group causing a acidity of the solution which can be titrated.



The total N in the Lysin-molecule being 2 N and the acidity produced by formaldehyde corresponding to 1 COOH group, the relation of NaOH to total N must be: 1 cc $\frac{1}{5}$ NaOH \rightarrow 5.6 mg N.

(b) Arginin. Arginin consists of one amino-group and one guanidino-group (the latter not reacting with formaldehyde⁹⁾); thus of the 4 N in the Arginin molecule only one N reacts with formaldehyde producing the acidity of one free carboxyl group.



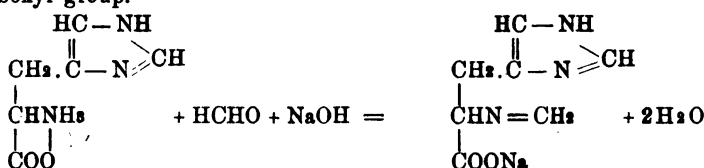
The relation will therefore be: 1 cc. $\frac{1}{5}$ N-NaOH \rightarrow 11.2 mg N.¹⁰⁾

⁹⁾ The titration of ammoniumsalts after adding formaldehyde has been published by Schiff (Ann. 319, p. 75, 1901) long time before Ronchèse (see Bennett, Coll. 1909 p. 197). The first qualitative observation of the acidifying action of Formaldehyde on Ammonium-sulphate is made by J. Poechl (Bericht d. deutschen chem. Gesellsch. 21, p. 2117, 1888).

¹⁰⁾ Soerensen l. c.

¹¹⁾ This figure is in good concordance with the result, found by Dr. Abt (11.8 mg, 11.0 mg, 11.1 mg N); besides Soerensen (l. c.) had already shewn, that Arginin, Lysin and Histidin behave in the expected manner.

(c) Histidin. Histidin consists of one amino-group and one imidazol-group. The amino-group reacts with the formaldehyde, causing an acidity of one free carboxyl group.



The relation will therefore be: 1 cc. $\frac{1}{5}$ N-NaOH \rightarrow 8.4 mg. N.

If a mixture of mono- and diamino-acids is formed by hydrolysis of a proteid, the proportion $\frac{\text{mg. N}}{\text{cc. } \frac{1}{5} \text{ N-NaOH}}$ will give some idea about the relative amounts of these products.

The higher the factor, the more diamino-acids, or the more arginin as a part of the diamino-acids in the solution.

The lower the factor, the more monoamino-acids or the more lysin as a part of the diamino-acids in the solution.¹¹⁾

Thus one can expect that different parts of the hide (epidermis, mucous-layer, hide fibre, hair) will give different factors and allow a further differentiation of the products of hydrolysis of the dissolved hidesubstance, in cases where the factors for the different components are wide enough to admit such a procedure. It is advisable, that some experimental work should be done in this direction. —

This article is specially intended to give the principle of a method which seems to be promising as regards the investigation of several questions in connexion with leather manufacture.

Die Auswaschverluste bei Lederanalysen.

The water soluble in Leather Analysis. — Les pertes par le lavage dans l'analyse du cuir.

J. GEORG RITTER, München.

Bei der Redaktion eingelaufen am 25. IV. 1910.

Im letzten Jahresbericht der deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie sind Auswaschverluste von 19.5, 24.0, 25.0 und 26.1% (in letzterem Falle 4.6% Zucker inbegriffen) angegeben. Bei einigen meiner letzten Lederanalysen erhielt auch ich Auswaschverluste von 11.2, 13.2 und 14.4%. Diese Resultate fielen mir auf und ich war ursprünglich geneigt, sie für falsch zu halten; da aber wiederholt das annähernd gleiche Resultat sich ergab, musste wohl ein anderer Grund vorliegen.

Die betreffenden untersuchten Ledermuster waren weder mit Mineralien, noch mit Glukose künstlich beschwert.

¹¹⁾ In the case of Gelatine the factor found by titration is in pretty good concordance with the factor calculated on the basis of the figures of Hausmann and of Hammarsten.

Ein Sohlledermuster hatte folgende Zusammensetzung:

Wasser	18.0 %
Mineralstoffe	2.2 %
Fett	1.5 %
Auswaschbarer Gerbstoff	8.8 %
Organische Stoffe, Nichtgerbstoff	4.2 %
Ledersubstanz { Gerbstoff	24.4 %
{ Hantsubstanz	40.9 %
	<u>100 %</u>

Der Aschegehalt der auswaschbaren organischen Stoffe betrug 1.2 %.

Da bei regulär vegetabilisch gegerbten, künstlich überschwerten Ledern der Auswaschverlust um so kleiner ist, je länger die Zeit der Gerbung (Gruben- gerbung), selbst bei kürzerer Gerbung (Brühen- oder Fassgerbung) aber immer nur bis ca. 8 % steigt, so musste in diesen Fällen eine andere Gerbart oder Imprägnierung vorliegen.

Wie sind nun diese so unerwartet hohen Analysenergebnisse zu erklären?

Der Gedanke lag nahe, dass die gegerbten Leder zwecks höheren Rendements nachgegerbt würden, d. h. die gut getrocknenen Leder durch warmes Wasser gezogen und hierauf in eine hochgradige (12—20° Be.) Extraktbrühe eingelegt oder mechanisch im Gerbfass behandelt wurden. Verfasser konnte sich aber bald überzeugen, dass dies nicht zutrifft. Mehrere Analysen von nachgegerbten Ledern zeigten Auswaschverluste von 2.4—5.6 %, somit mussten die Leder eine andere Behandlung erfahren haben.

Vor allem fand ich den Archengehalt etwas hoch; es stellte sich bei der näheren Untersuchung heraus, dass die Leder künstlich (anorg. oder org.) nicht beschwert noch stark appretiert waren. Die Salze dienten demnach einem anderen Zwecke.

Durch genauere Untersuchung der Ledermuster wurde ich zu der Annahme geführt, dass Leder mit höherem Auswaschverlust (über 8 %), sei es vor der vegetabilischen Gerbung oder im Anfang derselben (Farbengang) mit schwach oder stärker konzentrierten Salzlösungen längere oder kürzere Zeit behandelt sein müssen zum Zwecke rascher und erhöhter Gerbstoffaufnahme, denn die betr. Ledermuster zeigten durchwegs eine sehr hohe Durchgerbungszahl (88—93 %).

Bei der mikroskopischen Untersuchung zeigte es sich, dass ziemlich viel ungebundener Gerbstoff zwischen den Fasern lagerte, der die Struktur der Lederfaser veränderte. Der Schnitt war etwas länglich, rau und weniger geschlossen.

Beim Einlegen eines Abschnittes in kaltes Wasser oder 30 %ige Essigsäure gab es ziemlich rasch viel Gerbstoff ab (das Wasser bzw. die Essigsäurelösung färbte sich intensiv braun). Das Leder war nach 2 Stunden ziemlich lose und schwammig. Nach dem Auftrocknen war der Schnitt strohig und rau, zeigte grosse Ähnlichkeit mit veräschertem oder überschwelltem Leder, indem wahrscheinlich durch die Behandlung mit Mineralverbindungen die Struktur der Hautfaser verändert wurde.

Vielleicht geben diese Zeilen den Herren Fachkollegen Anregung zu weiteren Forschungen.

MITTEILUNG AUS DEM CHEMISCHEN LABORATORIUM
DR. BENDER & HOBEIN IN MÜNCHEN, GABELSBERGERSTRASSE 76.

Sensibilité de la peau verte, et de la peau après l'échauffe, les pelains, et les confits, à l'égard de la chaux, du sel, et de l'acide acétique.

Empfindlichkeit der Haut im rohen, geschwitzten, gellscherten und gebeizten Zustand gegenüber Kalk, Kochsalz und Essigsäure.

Sensibility of raw, sweated, limed and pured hide against lime water, salt and acetic acid.

Par GEORGES ABT et EDMUND STIASNY.

Reçu par la rédaction le 27 IV. 1910.

Les peaux sont fréquemment exposées pendant la préparation au tannage à l'action de la chaux, des acides organiques dilués, du sel. Il nous a paru intéressant de chercher si ces divers agents pouvaient dissoudre ou attaquer certains éléments de la peau. Les observations que nous pourrions faire sur l'action de la chaux, de l'acide acétique, s'appliqueraient à leur rôle dans les pelains et les confits acides; quant au sel, qui est employé pour la conservation des peaux, ses solutions, à une concentration déterminée, passent pour dissoudre de la substance dite interstitielle. En répétant la même étude sur la peau après toutes les opérations qu'elle subit avant de passer au tannage, nous pouvions voir si sa sensibilité se modifie à l'égard des divers agents, et peut être si ces pertes en matières azotées que l'on constate dans les lavages, les pelains, et les confits, se font aux dépens de la substance-peau considérée comme de nature homogène, ou seulement aux dépens d'un élément particulier du derme, qui doit disparaître pour permettre un bon tannage.

Cet élément serait la substance interstitielle, dont le nom est si souvent prononcé. Nous utiliserons précisément les résultats de ce travail pour en discuter la nature. Mais il est nécessaire de bien spécifier que nous entendons par là la „coriine“ de Rollet¹⁾ et de Reimer²⁾, substance qui peut être obtenue de la peau en quantité assez considérable, et extraite après le pelain et même le confit. En effet, dans un récent travail, van Lier³⁾ a démontré dans la peau verte l'existence d'une matière qui se rapproche des mucines par la teneur en azote, la présence d'un groupe hydrocarboné, et celle d'un acide „glucothionique“. Cette matière, totalement extraite de la peau de boeuf en 8 jours par des traitements alternatifs à l'eau de chaux demi-saturée et à l'eau distillée, ne peut y subsister après le pelain. L'auteur n'indique pas quelle proportion la peau en contient, mais nous remarquons qu'il a traité des fractions de 100 grammes de peau sèche, c'est-à-dire au moins 350 gr de peau humide, ce qui laisse à penser que les rendements sont faibles. Aussi, sauf exceptions que nous signalerons, nous avons cru pouvoir négliger cette substance mucoïde. Nous n'avons donc pu considérer la peau, dépourvue de l'épiderme et des liquides qui circulent dans les vaisseaux, que comme composée de fibres conjonctives et élastiques, et de „substance interstitielle“. Les fibres élastiques sont d'ailleurs très résistantes à l'égard des acides et des bases, et ne peuvent

¹⁾ Rollet, Sitz. Acad. Wiss. Wien, t. XXX, p. 43, et XXXIV, p. 308.

²⁾ Reimer, Dingler's Polyt. t. CXXV, pp. 143, 248, 358, 457, 588 (1872).

³⁾ Van Lier, Collégium, 18 IX 1909, pp. 321, 328.

guère être intéressées dans nos expériences. Quant aux cellules conjonctives, aux cellules des épithéliums glandulaires, nous avons pu constater au microscope qu'elles disparaissaient dans le pelain.

Méthode: Un morceau d'environ 1500 grammes, d'épaisseur aussi égale que possible, est coupé dans le croupon d'une peau de boeuf parfaitement fraîche, lavé trois jours dans de l'eau fraîche et fréquemment renouvelée, soigneusement rasé, puis divisé en bandes de 100 gr chacune. L'une (1. Peau verte) est coupée immédiatement en petits carrés de 2 cm de côté, dont on pèse 3 portions de 30 gr. Ces 3 portions réparties dans des ballons d'environ 400 cc sont additionnés de 300 cc d'eau de chaux pour l'une, de sel à 10% pour une autre, et d'acide acétique n/10 pour la troisième (exactement eau de chaux n/24 et acide n/97). Chaque ballon reçoit quelques cc de toluène et de chloroforme, puis est bouché au liège.

L'emploi combiné du chloroforme, qui est en excès de manière à maintenir le liquide saturé, et du toluène qui forme à la surface une couche continue, nous a paru le plus propre à réaliser une antiseptie suffisante.

Certaines des expériences ont montré qu'elle n'était pas parfaite; mais les réactifs capables d'affecter la peau étaient interdits; et la comparaison des échantillons nous a montré dans quels cas les actions bactériennes étaient largement intervenues. Dans les expériences de Reimer, dont les résultats ont été depuis si souvent cités, aucune précaution antiseptique n'avait été prise. Cela explique qu'il obtenait des rendements beaucoup plus élevés que les nôtres en traitant la peau par les mêmes réactifs, et en même temps qu'il observait des réactions qualitatives que nous n'avons pu confirmer.

Les autres bandes sont soumises à des traitements divers. D'après les résultats obtenus on peut les répartir en 5 groupes:

1° Deux, échauffées, ébourrées, lavées à l'eau froide, la première (2) mise en expérience comme la peau verte, la seconde (3) passée encore en confit de chien, puis mise en expérience.

2° Une (4), échauffée, ébourrée, lavée, passée en pelain, déchaulée superficiellement à l'acide acétique.

3° Une (5) passée en confit de chien après la même série d'opérations.

4° Quatre (6, 7, 8, 9), passées en pelain, ébourrées, lavées à l'eau, puis l'une (6) mise directement en expérience, une (7) déchaulée auparavant superficiellement à l'acide acétique, une (8) passée en confit de son, et la dernière (9) déchaulée et passée en confit de son. Ces quatre peaux ne forment qu'un groupe malgré les différences de traitement: en effet les résultats on montré que, dans les conditions de l'expérience, le déchaulage superficiel n'introduisait pas de différence appréciable. Quant aux confits de son, leur action a été à peu près nulle; on pouvait s'y attendre d'après leur mode de préparation.

5° Enfin deux (10 et 11), passées en pelain, ébourrées, lavées, et mises en confit de chien l'une directement, l'autre après déchaulage superficiel.

Pour l'échauffe, les bandes étaient suspendues dans un grand vase clos, au dessus d'un peu d'eau légèrement ammoniacale; après deux jours et demie, la couche épidermique était liquifiée, à consistance de crème, et les racines

des poils se détachaient. La durée des pelains, préparés avec 100 gr. de chaux vive pour 2 litres d'eau, était de 6 jours; l'ébourrage se faisait alors facilement.

Pour les confits de chien, on arrosait d'eau à 60° C. 50 gr. de crotte sèche, et laissait digérer une nuit. Le lendemain on passait sur une toile de cuivre, étendait à 1 litre avec de l'eau chaude pour amener la température à 34° C. et maintenait les peaux 6 heures à cette température. Pour les confits de son, on pesait 10 gr. de son pour 100 gr. de peau et 1 litre d'eau, digérait une nuit avec un pun d'eau, puis étendait et laissait agir sur les peaux 24 heures. La fermentation, faute d'ensemencement, est restée très peu active.

Après le traitement approprié, chaque morceau est lavé, pesé et coupé, en petits carrés; du poids total on déduit par calcul le poids qui correspond à 30 gr. de peau verte, et les portions pesées sont traitées comme il a été dit pour cette dernière. Après 7 jours on décante et recueille les liquides pour l'analyse. Les morceaux de peau, jetés sur un filtre et lavés rapidement, sont traités par les mêmes réactifs une seconde fois pendant 23 à 25 jours, et une troisième fois pendant 25 à 26 jours.

Sur 100 cc. de chacun des liquides recueillis, nous avons dosé l'azote par la méthode de Kjeldahl. On obtient la matière azotée correspondante en comptant, comme pour la peau, 17,85% d'azote. Pour apprécier l'action des divers réactifs, il faut rapporter ces poids de substance dissoute aux poids de peau traités; mais les pour cent calculés n'ont qu'une valeur relative, puisqu'il s'agit de substance sèche d'une part, et de peau humide de l'autre. Ils sont comparables entre eux, si l'on admet que les morceaux de peau avaient la même humidité; pour réaliser cette condition, ils étaient tous égouttés et tapotés entre des linges de toile avant la pesée. Il faudrait multiplier au moins par 3,5 les pourcentages indiqués pour apprécier la perte réelle en substance-peau.

A côté du dosage de l'azote nous avons titré la matière azotée dissoute en employant la méthode à la formaldéhyde, dont l'application à l'analyse des trempes, pelains, eaux de lavage etc. a été récemment proposée par l'un de nous.¹⁾ Mais comme dans cette méthode le formol ne peut réagir qu'avec des acides aminés dont la fonction acide est libre, ceux qui sont encore engagés dans des molécules complexes, sous la forme d'albumoses par exemple, échappent en grande partie au titrage habituel. Nous en avons donc fait un second, après hydrolyse par l'acide sulfurique. 100 cc. du liquide à analyser étaient additionnés de 10 cc. d'ac. sulfurique concentré, et chauffés 5 heures au réfrigérant à reflux; on commençait, en refroidissant, la neutralisation à la lessive de soude, puis titrait de la même manière que le liquide primitif. Une expérience antérieure avait montré que, si l'on a soumis à ce traitement un poids au moins aussi élevé de gélatine, il faut au titrage 1 cc. de soude n/5 pour un nombre constant de mgr. d'azote. L'hydrolyse est donc complète et donne toujours naissance aux mêmes produits.

Nous pensions qu'il serait intéressant de chercher si la même régularité se manifesterait pour nos liquides. Cela aurait permis d'affirmer que la

¹⁾ Ed. Stiasny, Collegium, 1908, p. 371.

substance qui se dissolvait dans les diverses conditions était toujours la même. De plus la comparaison entre les chiffres du titrage avant et après l'hydrolyse indiquait jusqu'à quel point la substance dissoute était déjà dégradée. Enfin nous nous trouvions amenés à faire sur tous les liquides des dosages acidimétriques ou alcalinimétriques, qui ont permis de calculer les poids de chaux et d'acide acétique absorbés. Pour les liquides alcalins, nous avons toujours ajouté un excès d'HCl n/5 et titré en retour.

Action de l'eau de chaux.

Le calcul des quantités de substance dissoute a donné les résultats suivants:

TABLEAU I.
% de peau dissous par la chaux.

		1ère extract	2ème extract	3ème extract	Total	Total moyen par groupe
	1. Peau verte	0.964	0.618	0.423	2.005	2.005
1er groupe	2. Echauffe	0.858	0.594	0.444	1.896	1.846
	3. Echauffe, confit de chien	0.818	0.557	0.422	1.797	
2ème groupe	4. Echauffe, pelain . . .	0.218	0.589	0.324	1.131	1.131
3ème groupe	5. Echauffe, pelain, confit de chien	0.339	0.331	0.271	0.941	0.941
4ème groupe	6. Pelain	0.316	0.482	0.414	1.212	1.216 1.122 1.028
	7. Pelain, acide	0.316	0.452	0.452	1.220	
	8. Pelain, confit de son .	0.226	0.429	0.361	1.016	
	9. Pelain, acide, confit de son	0.241	0.452	0.346	1.039	
5ème groupe	10. Pelain, confit de chien	0.346	0.414	0.361	1.121	1.113
	11. Pelain, acide, confit de chien	0.323	0.346	0.437	1.106	

Les quantités de substance azotée dissoute varient très peu soit d'une extraction à l'autre dans le même groupe, soit d'un groupe à l'autre. Le contraste avec ce qui se passe pour le sel, et même pour l'acide acétique, est tout à fait frappant. C'est évidemment qu'il y a dans l'action de la chaux sur les fibres un facteur plus important que les diverses causes accessoires qui peuvent élever les rendements dans chaque cas particulier. On ne peut pas admettre que cette action soit seulement dissolvante; car elle devrait s'épuiser dans la première ou au moins la seconde extraction; étant donnée la dilution, qui est d'environ 0,5 pour mille, on ne peut pas supposer qu'il s'agit d'une substance trop peu soluble pour être entraînée en une seule fois. La chaux attaque donc le collagène et sans doute comme les alcalis attaquent les matières protéiques; elle forme des alcalialbumines, des albumoses, des peptones, et des acides amines et diamines.

Nous verrons quelle peut être la proportion de ces divers produits.

Si l'on examine les chiffres de plus près, on voit que la première extraction, sauf pour la peau verte et le premier groupe, donne le rendement le plus faible: cela s'explique par sa courte durée, encore diminuée du temps nécessaire pour que la peau soit préparée à la diffusion du liquide dans son épaisseur. La troisième extraction, sauf deux exceptions (7 et 11), marque un recul sur la seconde; il est possible que si l'on continuait, les chiffres iraient encore en diminuant. Toutefois les différences sont assez petites pour qu'on ne puisse pas prévoir un épuisement rapide. Comment les interpréter? Peut-être la quantité notable de chaux absorbée (plus de 30% du poids de peau humide) fait-elle aux fibres une sorte de revêtement protecteur; elle peut en tout cas modifier la capacité de réaction chimique des surfaces auxquelles elle adhère.

La peau verte, et la peau échauffée dans le premier groupe, ont fourni des extraits beaucoup plus riches que les autres. Cependant la différence, considérable à la première extraction, s'atténue beaucoup à la seconde et disparaît presque à la troisième. Elle est due certainement à la putréfaction naturellement très active après l'échauffe, et également présente dans la peau verte. Ce dernier fait est à noter, puisque la peau, prise à l'abattoir avait été ensuite constamment maintenue dans l'eau très fraîche et que l'expérience avait lieu en présence d'antiseptiques. Pourtant l'action de la chaux jointe à celle des antiseptiques a fini par arrêter la fermentation. Il faut ajouter que la première extraction est sans doute enrichie de substances déjà dissoutes par le travail microbien avant le contact de la chaux.

La peau verte a même abandonné plus de substance que la peau échauffée, alors que la comparaison avec les chiffres obtenus pour le sel indique que la putréfaction était plus active dans cette dernière. La différence tient à une petite quantité de matières autres que le collagène, liquide des cellules conjonctives et épithéliales, restes de sang et de lymph, et surtout substance mucoïde.

En comparant les peaux traitées par la chaux d'une part et par le sel de l'autre, on voit aussi que la chaux a une très grande valeur antiseptique à l'égard de la fermentation qui se développe dans l'échauffe. Tandis que pour le sel quantités dissoutes après l'échauffe sont 11,7 fois plus grandes que la moyenne des 4 autres groupes, le rapport pour la chaux n'est que 1,7. Les microbes du confit de chien ne sont pas moins sensibles que ceux de l'échauffe. Les rendements sont même plus faible après ces confits (1^{er}, 3^{ème} et 5^{ème} groupe) qu'après les pelains. Ce fait est d'autant plus remarquable que le contraire se produit avec le sel et avec l'acide acétique. Evidemment dans le cas du sel et de l'acide, le confit laisse dans la peau des microbes qui continuent à se développer; la chaux paraît, après le confit, arrêter plus énergiquement la fermentation que ne fait l'acide; il s'agirait donc de bactéries auxquelles un milieu alcalin est très défavorable.

On peut s'étonner toutefois que les quantités extraites après le confit soient même inférieures à ce qu'on peut considérer comme la normale. Peut-être le confit a-t-il entraîné par lavage un peu de matière, solubilisée dans le pelain et retenue dans l'épaisseur de la peau. Ce facteur est assez minime pour être masqué, dans le cas du sel et de l'acide, par la putréfaction qui

agit dans le sens opposé. Le confit de son se comporte à cet égard comme celui de chien; c'est le seul point sur lequel les peaux qui ont passé dans ce confit présentent une légère différence avec les autres de leur groupe. D'ailleurs les écarts de chiffres sur lesquels nous discutons sont si faibles qu'ils sont presque dans les limites des erreurs d'expérience.

Lorsqu'après l'échauffe la peau a passé dans un pelain, elle se comporte dans les extractions comme si elle n'avait pas été échauffée. Il est certain que la perte totale de substance, y compris ce qui est resté dans le pelain, est plus élevée. Il aurait fallu pour s'en rendre compte faire l'analyse des pelains. Elle ne faisait pas partie de notre programme, où nous nous proposons seulement de chercher si la sensibilité de la peau à l'égard de la chaux était modifiée par les divers traitements.

A quel degré d'hydrolyse se trouve maintenant la substance dissoute? Il est clair qu'une partie est moins attaquée, une autre l'est davantage: si l'on essaie sur le total des réactions de précipitation, chacune ne porte que sur une fraction; on comprend que suivant l'importance, évidemment variable, de cette fraction, telle réaction sera positive pour un échantillon et négative pour un autre. On peut toutefois en général réaliser un fractionnement. En neutralisant avec soin, on obtient un léger précipité floconneux; le dosage est impossible car les quantités sont trop petites; elles ne représentent en tout cas qu'une faible partie du total. Remarquons que la gélatine, à cette dilution est soluble en milieu neutre, elle est elle-même un produit d'hydratation, un dérivé du collagène, différent de ceux que peut produire l'hydrolyse alcaline ou acide. Le corps qui précipite par neutralisation est sans doute un „alcali-collagène“.¹⁾ Le liquide, filtré après neutralisation et légèrement acidulé à l'acide acétique, précipite beaucoup plus abondamment par le chlorure de sodium à saturation; la substance qui se sépare se rassemble à la surface; ce sont des gélátoses primaires.²⁾ Le filtrat, saturé de sulfate d'ammoniaque, abandonne un nouveau précipité de gélátoses secondaires. Enfin après filtration, on obtient encore, dans tous les cas, un précipité par le tanin; il se composerait des gélátoses les plus solubles, ou de gélátopeptones. Nous ne saurions affirmer qu'il y a même des acides aminés libres, mais il est certain que l'attaque de la substance dissoute est profonde. Outre l'importance du dernier précipité par le tanin, on peut s'en rendre compte par la comparaison des chiffres fournis par le titrage en présence de formol, avant et après hydrolyse.

(See Tableau II.)

On voit que le rapport des deux chiffres est assez constant, et voisin de 2; il est même inférieur à 2, sauf un cas (3), et se rapproche une fois de 1,5 (9). Plus de la moitié des fonctions acides qui se manifestent après la réaction du formol sont donc déjà libres avant l'hydrolyse par l'acide sulfurique. A quel degré de décomposition de la matière protéique correspond la propriété de réagir avec le formol? Dans les albumoses elle ne réagit certainement que pour une faible part, et dans les peptones mêmes elle ne se comporte

¹⁾ La substance mucoïde précipite dans ces conditions, mais la réaction ne nous a pas paru spéciale aux cas où cette substance pouvait encore être présente.

²⁾ C'est cette fraction qui est précipitée dans une méthode de dosage de la matière dissoute dans les pelains aujourd'hui très répandue dans la pratique.

TABLEAU II.

	Quantité titrée	Extra- ctions	c. c. Sonde n/5 avant hydrolyse	c. c. Sonde n/5 après hydrolyse	Rapport	Rap- port moyen
1. Peau verte	100 cc	I II III	1,15 1,65 1,20	2,80 2,60 1,90	2,43 1,57 1,58	1,86
2. Echauffe	100 cc	I II III	1,20 1,85 1,20	3,00 2,75 1,95	2,50 1,45 1,62	1,85
3. Echauffe, confit de chien	100 cc	I II III	0,80 1,65 1,10	3,00 2,75 1,95	3,75 1,66 1,77	2,39
4. Echauffe, pelain . .	100 cc	I II III	0,60 1,10 0,65	0,90 2,35 1,30	1,50 2,13 2,00	1,87
5. Echauffe, pelain, confit de chien	100 cc	I II III	0,70 0,80 0,55	1,10 1,75 1,00	1,57 2,18 1,81	1,85
6. Pelain	100 cc	I II III	0,55 1,15 0,95	1,15 1,80 1,75	2,09 1,56 1,84	1,83
7. Pelain acide	100 cc	I II III	0,55 1,15 1,10	1,25 1,90 1,95	2,27 1,65 1,77	1,89
8. Pelain, confit de son	100 cc	I II III	0,45 1,20 0,85	0,90 1,95 1,65	2,00 1,62 1,96	1,85
9. Pelain acide, confit de son	100 cc	I II III	0,50 1,25 0,75	0,75 2,00 1,40	1,50 1,60 1,86	1,65
10. Pelain, confit de chien	100 cc	I II III	0,70 1,20 0,85	1,25 2,00 1,65	1,78 1,66 1,94	1,79
11. Pelain acide, confit de chien	100 cc	I II III	0,65 1,10 0,90	1,05 1,80 1,80	1,61 1,63 2,00	1,75

pas comme lorsque la décomposition est complète? ¹⁾ L'hydrolyse après l'action de la chaux est en tout cas assez avancée; elle l'est moins dans les épreuves où la fermentation microbienne intervient (1ère extraction de 1, 2 et 3). Nous avons encore constaté ce fait curieux dans une autre expérience (p. 19 et 30). C'est à la seconde extraction que la dégradation de la substance dissoute est la plus profonde, en même temps que la quantité totale est la plus élevée: les circonstances les plus favorables à l'attaque du collagène sont évidemment réalisées (état physique des fibres, concentration en chaux active?).

Remarquons encore que la chaux adsorbée ne paraît pas avoir sur le collagène d'action dissolvante; elle s'accumule dans les tians, et la quantité fixée sur la peau après la deuxième extraction dépasse celle qui est contenue dans l'eau de chaux employée pour la troisième. Puisque la peau est moins attaquée dans cette dernière que dans la seconde, la chaux fixée est certainement inactive. Elle se comporte comme si elle était à l'état solide, incapable d'entrer en réaction.

Action du sel.

L'action du sel sur la peau était particulièrement intéressante à étudier. On dit généralement que les solutions moyennement concentrées (10%) dissolvent une substance, qui est insoluble dans les solutions diluées ou concentrées. Cette action dissolvante pourrait s'exercer au détriment du poids dans certaines parties des peaux conservées au sel. D'autre part Reimer estime que la substance interstitielle qu'il appelle coriine est soluble dans les solutions à 10%. Notre méthode d'extraction a donné les résultats suivants:

TABLEAU III.
% de peau dissous par NaCl à 10%.

		1ère extrac- tion	2ème extrac- tion	3ème extrac- tion	Total	Total moyen par groupe
	1. Peau verte	0.796	0.203	0.055	1.054	1.054
1er groupe	2. Echauffe	1.862	1.507	0.663	4.032	4.133
	3. Echauffe, confit de chien	2.027	1.575	0.633	4.235	
2ème groupe	4. Echauffe, pelain	0.090	0.067	0.120	0.277	0.277
3ème groupe	5. Echauffe, pelain, confit de chien	0.196	0.135	0.090	0.421	0.421
4ème groupe	6. Pelain	0.045	0.080	0.040	0.165	0.227
	7. Pelain, acide	0.165	0.060	0.045	0.270	
	8. Pelain, confit de son . .	0.090	0.075	0.067	0.232	
	9. Pelain, acide, confit de son	0.090	0.075	0.075	0.240	
5ème groupe	10. Pelain, confit de chien .	0.263	0.128	0.090	0.481	0.481
	11. Pelain, acide, confit de chien	0.233	0.135	0.113	0.481	

¹⁾ Ed. Stiasny, Collegium 1910, p. 181.

Le premier fait qui frappe dans ce tableau, c'est que d'une extraction à l'autre les quantités dissoutes vont toujours en diminuant. Les différences sont beaucoup plus accentuées que pour la chaux; il s'agit donc d'une action qui s'épuise. Nous pensons que le sel n'a pas lui-même d'action dissolvante sur la substance des fibres, mais qu'il dissout seulement les produits de décomposition dus à d'autres agents. Ces agents sont au nombre de deux, la fermentation microbienne et la chaux.

En effet les échantillons se partagent en deux groupes: l'un où les rendements sont élevés, et qui comprend la peau verte et les peaux échauffées, l'autre où les quantités dissoutes sont beaucoup plus faibles, et dont toutes les unités ont passé dans le pelain.

C'est dans les peaux échauffées que la matière azotée a été le plus largement dissoute; calculée en peau humide, la perte est certainement de 16 à 20% contre 1% et moins pour les peaux passées en pelain. Cette profonde attaque n'a pas lieu pendant l'échauffe seulement; car sans cela la substance déjà dissoute se retrouverait également dans les extractions à la chaux et à l'acide acétique. Il n'en est rien; donc la putréfaction a continué, malgré la solution de sel, et malgré les antiseptiques. Elle est allée en s'atténuant de la première à la troisième extraction; mais les chiffres relativement élevés de cette dernière montrent que les microbes n'avaient pas encore disparu. On voit que les antiseptiques employés étaient capables d'empêcher un développement abondant de microbes dans les peaux venues du pelain à peu près saines; que la chaux (nous pourrions dire la même chose de l'acide acétique) a une action antiseptique propre, qui enrayer la fermentation mieux que le chloroforme et le toluène; et enfin que l'influence du sel est très faible, sinon nulle.¹⁾

Dans la peau verte, la putréfaction était 4 fois moins active que dans les peaux échauffées, mais elle existait. Nous avons d'autre part traité par la chaux et le sel les poils et la couche muqueuse séparés dans le rasage de la peau. En deux extractions, le sel a donné 3.206 et la chaux 4.414% des poids traités; le rapport est voisin de celui que nous obtenions avec la peau verte (1.054 et 2.005). Mais les chiffres de 3.206 et 4.414 doivent être considérés comme très élevés, car une bonne partie de la substance traitée se composait de poils, probablement restés inattaqués. La couche muqueuse était donc très largement putréfiée.

Les peaux qui ont passé dans un pelain, après ou sans échauffe préalable, se comportent tout autrement. Elles n'abandonnent que très peu de substance, surtout celles qui n'ont pas reçu de confit de chien (2ème et 4ème groupe). Au sortir du pelain ces peaux contenaient une quantité notable de chaux, qui est entrée en partie en solution dans le liquide d'extraction. En effet, tandis que la solution saline était devenue légèrement acide pour les peaux vertes et échauffées, elle était toujours alcaline pour les autres, l'alcalinité diminuant régulièrement de la première à la dernière extraction. De plus

¹⁾ La fermentation que nous avons observée dans la solution de sel après l'échauffe se produit certainement aussi dans le reverdissage des cuirots, qui ont été échauffés délainés, et séchés. Il serait donc bien préférable, ou de les pickler, ou de les mettre en chaux pour procéder ensuite au tannage, immédiatement après le délainage.

elle précipitait par l'oxalate d'ammoniaque en présence d'acide acétique; et elle conservait presque intégralement son alcalinité après avoir été soumise à la distillation. Il est vrai que la chaux dans cette solution était très diluée, environ $n/500$, c'est-à-dire 20 fois plus que la solution employée pour les extractions à la chaux. Mais le poids de substance dissoute était également très faible, en moyenne 15 mgr par extraction. Une partie pouvait encore provenir d'une légère fermentation bactérienne. Le reste doit, croyons-nous être attribué à l'action de la chaux sur le collagène.

Nous avons cherché à vérifier cette hypothèse par l'expérience suivante: Deux morceaux de la même peau, rasée, sont traités par des volumes égaux d'eau de chaux et de sel à 10%, une fois pendant 9 jours, puis trois fois pendant 1 mois. Puis on lave rapidement et intervertit les solutions, de manière à extraire pendant 1 mois par le sel le morceau qui était dans la chaux, et par la chaux celui qui était dans le sel. Voici les résultats.

TABLEAU IV.

Peaux rasées, 40 grs. V. des solutions: 170 cc	% dissous					
	I	II	III	IV	Total	V
A. Sel 10%	0.617	0.272	0.066	0.040	0.995	—
Chaux	—	—	—	—	—	0.351
B. Chaux	1.031	0.762	0.440	0.295	0.528	—
Sel	—	—	—	—	—	0.120

Le total des quatre extractions est beaucoup plus élevé pour la chaux que pour le sel. Il est par ce seul fait impossible que le sel et la chaux dissolvent, comme le pensait Reimer, une même substance interstitielle. Les rendements vont en diminuant pour la chaux, la première extraction étant la plus élevée, c'est la preuve d'une action microbienne intense, qui va en s'atténuant. Cette action microbienne a fourni pour le sel un chiffre élevé au début, puis le sel ne dissout presque plus rien. Mais si l'on fait alors agir la chaux, elle extrait de nouveau plus que le sel à la seconde opération. Quant au sel lorsqu'il agit après la chaux, c'est-à-dire sur une peau qui a déjà abandonné 2,528% de son poids (12% environ du poids humide), il dissout plus de substance que dans le troisième traitement de la première peau, qui n'avait perdu que 0,889 (environ 4% humide). En même temps la solution de sel est légèrement acide pour les 3 premières extractions, neutre pour la 4^{ème}; quand le sel vient après la chaux, elle est naturellement alcaline. Toute fois l'hydrolyse de la matière dissoute est moins avancée avec le sel agissant après la chaux qu'avec la chaux. Si l'on compare les chiffres du titrage en présence de formol, sans hydrolyse sulfurique préalable, on voit que l'acidité est plus faible avec la première peau pour les 4 extractions au sel que pour la 5^{ème} à la chaux, et avec la seconde plus élevée pour les 4 à la chaux que pour la 5^{ème} au sel.

TABLEAU V.

		cc soude n/5			cc soude n/5
NaCl 10 % . . .	I	1.25	Chaux	I	1.20
	II	0.60		II	2.90
	III	0.25		III	1.75
	IV	0.15		IV	1.25
Chaux	—	1.60	sel 10 % . . .	—	0.25

L'influence de la chaux sur la solubilité de la peau dans la solution de sel est manifeste, bien qu'il ne s'agisse ici que de chaux apportée par les liquides d'extraction.

Après les confits de chien, les rendements son presque 2 fois plus élevés que sans confit, et même pour la peau échauffée (3), la différence est sensible. Après ce que nous avons dit de l'impuissance du sel à arrêter les fermentations, il n'y a pas lieu de s'en étonner. Les microbes, apportés du confit, ont continué à se développer; et si leur action est allée en s'atténuant, elle est encore sensible dans la dernière extraction.

Il est facile de comprendre maintenant que les rendements soient allés en diminuant d'une épreuve à l'autre. Quant au degré d'attaque du collagène il n'est pas le même dans les deux groupes. D'après la comparaison des titrages en présence de formol avant et après hydrolyse, il est très avancé pour les peaux échauffées; le rapport est de 1,38. Pour les autres peaux les chiffres du titrage avant hydrolyse sont si faibles qu'ils ne peuvent servir de base à des calculs; l'attaque est en tout cas très légère. Ainsi la proportion de produits qui réagissent avec le formol comme les acides aminés libres est plus faible que dans le traitement par l'eau de chaux; la différence est tout à fait nette dans l'expérience que nous venons de rapporter; elle s'explique par l'hypothèse d'une attaque, dans le cas du sel, par de l'eau de chaux beaucoup plus diluée. D'autre part le précipité par NaCl à saturation, en milieu acide, est relativement plus abondant que pour la chaux. On obtient presque toujours un nouveau précipité avec le sulfate d'ammoniaque, et, après nouvelle filtration, en général avec le tanin; mais ces deux derniers précipités sont très légers. La majeure partie de la substance dissoute paraît donc être à l'état de gélatose primaire. Mais il ne faut pas oublier que toutes ces réactions sont sujettes à caution, car les solutions sont excessivement diluées.

Action de l'acide acétique.

L'acide acétique, bien que nous l'ayons employé à une concentration plus forte que la chaux (n/9.7 contre n/24) dissout beaucoup moins de substance.

(A suivre.)

Extracts from Auszüge aus anderen Extraits
other Journals: Zeitschriften: d'autres journaux:

(Pharmazeutische Zentralhalle. No. 45. Jahrgang XLIX.)

Bei der *Herstellung haltbarer alkoholischer Kaltlauge* beobachtete F. Rabe, dass bei der starken Erhitzung, die hierbei zwischen Kalihydrat und Alkohol eintritt, offenbar gelb gefärbtes Aldehydharz sich bildet. Eine solche Gelbfärbung beobachtete er insbesondere dann, wenn viel Karbonat im Hydrat vorhanden war. Er empfiehlt daher bei der Herstellung der Lauge folgendermassen zu verfahren: in einem tarierten Porzellangefäss werden etwa 29 bzw. 58 g Kalihydrat abgewogen und mit der gleichen Menge Wasser gelöst. Die ziemlich erkaltete Lösung wird in etwa 900 ccm käuflichen 95 % igen Alkohol unter Umschwenken eingegossen, mit Alkohol auf 1000 ccm aufgefüllt, nach einmaligem sanftem Durchmischen ruhig stehn gelassen und von den sich abscheidenden öligen Tropfen möglichst bald und vorsichtig abgegossen. Diese abgegossene Lauge lässt man noch 1—2 Tage zur Klärung und zur Abscheidung des Kaliumkarbonates stehen und giesst sie dann ohne zu filtrieren, in eine Standflasche ab. F. G.

(Pharmazeutische Zentralhalle. No. 45. Jahrgang XLIX.)

Dr. G. Weigel, Hamburg, teilt mit, dass kürzlich *Japanwachs* auch von China angeboten wurde, wo allem Anschein nach die für die Gewinnung dieses Pflanzenfettes in Frage kommenden Sumacharten ebenfalls heimisch sind. Die chinesische Provenienz war bis auf eine geringfügige Abweichung im Schmelzpunkt mit dem japanischen Produkt völlig identisch, schön weiss in Farbe, also durchaus brauchbar. Die ermittelten Konstanten waren folgende:

Schmelzpunkt 49° C (gegen 52—54° bei Japanwachs sonst) Verseifungszahl 222,4, Jodzahl 12,1.

Ueber das Bleichen von Japanwachs werden folgende Einzelheiten mitgeteilt:

Das Bleichen beruht darauf, dass das Rohwachs gekocht und dann in flüssigem Zustande ins Wasser gegossen wird. Hierauf setzt man es im Sommer 3—5, im Winter 7—8 Wochen lang der Einwirkung des Sonnenlichtes aus, wodurch es gebleicht wird. Es handelt sich demnach um Naturbleiche, welche Tatsache auch für die Verzollung des Artikels wichtig ist, da künstlich, d. h. mit Hilfe von chemischen Agentien gebleichte Produkte einem Zoll unterliegen, naturgebleichte jedoch nicht. F. G.

Vergleichende Versuche
über den gerbenden Effekt von kaltlöslichen sulfitierten und
nichtsulfitierten Quebrachoeextrakten.

Von Dr. Hans Franke. („Der Gerber“ No. 854, Wien, 1. April 1910.)

Bis vor kurzem kamen als „kaltlösliche Quebrachoeextrakte“ fast nur Extrakte in den Handel, die ihre Löslichkeit einer eingreifenden chemischen Veränderung durch Sulfitieren des Quebrachogerbstoffes verdankten. Neuerdings

sind kaltlösliche Extrakte hergestellt worden, die reine Produkte sind, insofern nämlich, als diese Extrakte aus Brühen gewonnen werden, die lediglich durch eine rationelle Klärung von allen unlöslichen Stoffen befreit wurden. Ein solches Fabrikationsverfahren gestattet natürlich die Herstellung eines Extraktes, der die günstigen Eigenschaften des reinen Quebrachoeextraktes in besonderem Masse besitzen muss. Durch Laboratoriumsversuche liess sich der Nachweis erbringen, dass die durch Klärung hergestellten Quebrachoeextrakte in bezug auf die gewichtsbildenden Eigenschaften den sulfitierten Extrakten weit überlegen sind. Es wurden zunächst vergleichende Versuche mit Hauptpulver ausgeführt. Durch diese Versuche sollte nach dem Verfahren von Youl und Griffith festgestellt werden, welche totale Gewichtsvermehrung ein bestimmtes Quantum Hauptpulver erfährt, wenn es mit gleich starken Brühen von kaltlöslichen sulfitierten bzw. nicht-sulfitierten Extrakten (Quebrachoeextrakten) behandelt wird. Zu diesen Ausgerbungen wurden im Handel befindliche Quebrachoeextrakte benutzt. Ueber die Ausführung der Versuche ist in Bezug auf die Einzelheiten Folgendes zu bemerken: von den verwendeten Extrakten wurde so viel in Wasser gelöst, dass die Brühen ca. 6% Gerbstoff enthielten. Weiterhin wurden für jeden Versuch 5.90 g Hauptpulver (entsprechend 5.00 g Trockensubstanz) mit 125 ccm Wasser im Schüttelapparat geschüttelt. Daraufhin erfolgte Zugabe von je 125 ccm der 6% igen Brühen und zwar in Einzelabgaben von je 25 ccm. Nach jedem Zusatz von frischer Gerbstofflösung wurde $\frac{1}{2}$ Stunde, nach der letzten Zugabe 1 Stunde geschüttelt und die Gerbung nach den vorliegenden Erfahrungen jetzt als beendet angesehen. Die Gerbung erfolgte also in beiden Fällen mit 125 ccm 6% iger Bräthe, die am Schluss der Gerbung auf 250 ccm verdünnt waren. Die Gerbebräthe wurde nunmehr vom Hauptpulver durch Filtration durch Gaze getrennt. Zur Ermittlung der Gewichtsvermehrung, die das Hauptpulver erfahren hatte, mussten die in den Gerbrühen noch vorhandenen Extraktivstoffe ermittelt werden. Aus den gefundenen Zahlen ergab sich eine Gewichtsvermehrung des Hauptpulvers von 68.58% bei dem sulfitierten Extrakt und 97.25% bei dem nichtsulfitierten Extrakt. Vergleicht man die gefundenen Zahlen, so kommt man zu dem Schluss, dass der nichtsulfitierte, kaltlösliche Extrakt ein weit günstigeres Gewichtsrendement ergeben muss, als der durch Sulfitieren gewonnene kaltlösliche Extrakt. Zu demselben Ergebnis kommt man, wenn man vergleichende Gerbversuche mit Blößen vornimmt. Für die Versuche wurden Kalbblößen von möglichst gleichem Gewicht mit sulfitiertem und nichtsulfitiertem Extrakt ausgegerbt und dabei immer beachtet, dass bei beiden Parallelversuchen die den Häuten dargebotenen Gerbstoffmengen gleichmässig gesteigert wurden. Es wurde die Zusammensetzung der so gewonnenen, farbigen Leder festgestellt und es berechnete sich aus den Lederanalysen für das mit sulfitiertem Extrakt gegerbte Leder eine Rendementzahl von 217.3 und eine Durchgerbungszahl von 54.4, für das mit nichtsulfitiertem Extrakt gegerbte Leder eine Rendementzahl von 235.9 und eine Durchgerbungszahl von 70.8. Die Durchgerbungszahl lehrt bekanntlich, wie viel Teile Gerbstoff 100 Teile Hautsubstanz gebunden haben. Bei Verwendung von sulfitiertem Extrakt beträgt die Durchgerbungszahl 54.4, bei nichtsulfitiertem Extrakt liegt sie erheblich höher, sie beträgt hier 70.8. Aus den Rendementzahlen lässt sich das ungefähre Lederrendement berechnen, das mit den betreffenden Gerbstoffen erreicht wurde. Auch hier zeigt sich wieder ein

auffallender Unterschied zu Gunsten des nichtsulfitierten Extraktes. Das Lederrendement (bezogen auf Weissgewicht) betrug bei mit sulfitiertem Extrakt ausgegerbtem Leder 41.48, bei nichtsulfitiertem Extrakt wurde hingegen ein Rendement von 45.05 erzielt.

R. L.

Gambirkatechu.

(Pharmazeutische Zentralhalle No. 47, Jahrgang XLIX.)

Dr. G. Weigel teilt mit, dass die Anpflanzung von Gambirkatechu auf der Halbinsel Malakka immer mehr zurückgeht. Auch im Rio-Archipel und den benachbarten Gebieten von Niederländisch-Indien wird die Gambirpflanze von gewinnbringenderen Kulturen verdrängt. Dies geht Hand in Hand mit der geringer werdenden Nachfrage nach Gambir auf dem Weltmarkte und dem damit verbundenen Rückgang des Preises für dieses Produkt. Katechu wird bei uns hauptsächlich nur noch in grösserer Menge zum Färben der für militärische Zwecke dienenden Zelt-, Tornister- und Brotbentelstoffe verwendet. Aber auch hier droht Ersatz durch künstliche Katechufarbstoffe sogen. Immedialfarben (speziell Immedialkatechu). Das königliche Materialprüfungsamt teilt mit, dass die damit vergleichsweise ausgeführten Ausfärbeversuche sehr günstige, z. T. bessere Resultate ergeben haben, als mit dem Naturprodukt. Bei dieser Gelegenheit sei auf eine besondere zollamtliche Vorschrift aufmerksam gemacht, wonach die Zollämter angewiesen sind, nur solche als Katechu, Gambir, Cutch u. s. w. deklarierten festen Pflanzenextrakte zu dem dafür bestimmten niedrigeren Zollsatz einzulassen, welche nachstehende Identitätsreaktion (Phloroglucinreaktion) geben: „Ein Fichtenholzspahn von ungefähr 5 cm Länge und 0,5 bis 1 cm Breite wird mit der betr. Katechulösung (2,5:100 Wasser) durchtränkt und dann getrocknet. Lässt man auf den Spahn rauchende Salzsäure tropfen, so soll er sich bei Gegenwart von Katechu und Gambir kräftig dunkel (violett) — rot färben“. Alle Pflanzenextrakte, welche ebenfalls unter der Bezeichnung Katechu geführt werden (es dürfte sich hier insbesondere um Mangrove-Katechu handeln) und bei dieser Probe nur eine schwachrötliche oder keine Färbung geben, sind nach dem dafür vorgesehenen höheren Zollsatz zu verzollen.

F. G.

Zum Nachweis von Formaldehyd.

(Pharmazeutische Zentralhalle No. 50, Jahrgang XLIX.)

Nach Hehner unterschichtet man Milch oder eine andere Eiweisskörper enthaltende Flüssigkeit mit konzentr. Schwefelsäure, die etwas Eisenoxysalz enthält, wobei, wenn Formaldehyd anwesend ist, ein intensiv violettblauer Ring entsteht, beim Durchschütteln eine ebenso gefärbte Lösung. Diese Reaktion ist wie Hehner und Frz. von Fillinger feststellen, nicht etwa eine allgemeine Aldehydreaktion, sondern sie kommt nur dem Formaldehyd zu. Die Verfasser konnten keinen Stoff finden, der dieselbe Farbenreaktion gab. An der Reaktion sind offenbar Indol oder Indolabbkömmlinge als Spaltungsprodukte des Eiweisses beteiligt. Es ist nicht gleichgiltig, ob die zu prüfende Flüssigkeit viel oder wenig Eiweisskörper enthält; auch zu viel Eisenchlorid ist nicht vorteilhaft. Sehr gut gelingt die Reaktion, wenn man zu 100 ccm Flüssigkeit,

welche weniger als 0,5%, am besten 0,4 bis 0,1% Eiweiss enthält, 10 Tropfen einer 5 prozentigen Eisenchloridlösung hinzusetzt. Von einem solchen Gemisch nimmt man eine beliebige Menge (5 oder 10 ccm) und unterschichtet sie in einem Reagenzrohr mit ebensoviel konzentrierter Schwefelsäure. An der Berührungsstelle entsteht zunächst ein violettblauer Ring. Nach sanftem Durchschütteln färbt sich zunächst die obere Schicht, dann, wenn nicht zu viel fremde Substanzen zugegen sind, die ganze Flüssigkeit ebenso. Bei sehr wenig Formaldehyd ist die Färbung rötlichviolett. Sie hält sich viele Stunden lang.

Es scheint ziemlich gleichgiltig zu sein, welchen Eiweisskörper man zur Reaktion verwendet, doch eignet sich für die Praxis, wegen seiner Löslichkeit, am besten das Pepton (Witte), wenn man in sonst eiweissfreien Flüssigkeiten, z. B. in Destillaten Formaldehyd nachweisen will. Allzu konzentrierte Formaldehydlösungen sollen nicht angewendet werden; sie bedürfen dann der Verdünnung.

Bei der Prüfung von Leimleder und Leder empfiehlt sich folgende Anwendungsweise:

Leimleder und Leder wird in gehacktem bezüglich fein geschnittenem Zustand mit derselben Gewichtsmenge 20 prozentiger Phosphorsäure gemischt und die Mischung etwa bis zur Hälfte abdestilliert. Etwa 35 ccm des Destillats versetzt man mit 0,1 g Pepton (Witte) und zu 10 ccm dieser Lösung gibt man einen Tropfen 5 prozentiger Eisenchloridlösung und unterschichtet vorsichtig mit 10 ccm konzent. Schwefelsäure. Beim Vorhandensein von Formaldehyd entsteht an der Berührungsstelle ein violettblauer Ring, der allmählich stärker wird. Sehr geringe Formaldehydmengen bewirken beim Durchschütteln eine rötlichviolette Lösung.

F. G.

Verarbeitung von Kalbfellen zu chrombarem Handschuhleder.

(„Allgemeine Gerberzeitung“ 12. März 1910, XII. Jahrg. No. 11.)

Leichte Kalbfelle liefern, vorausgesetzt, dass sie nicht beschädigt sind und grün eingearbeitet werden, ein sehr gutes, namentlich für kräftige Handschuhe geeignetes Handschuhleder, wenn man folgendes Verfahren anwendet:

Die Felle werden zunächst 12 Stunden in frischem, kaltem Wasser gewässert, um alles Salz, Blut und alle Unreinlichkeiten aus denselben zu entfernen. Hierauf kommen sie in eine schwache Boraxlösung, in welcher sie vollends weich und frei von allen anhängenden Schmutzteilen werden. Nochmals gewässert und gut ausgewaschen, sind sie für die Aescherung fertig. Sowohl beim Wässern als auch beim Aeschern ist grosse Sorgfalt notwendig, damit der Narben rein und sauber wird. Das Aeschern darf nicht mehr als acht Tage in Anspruch nehmen und ist, namentlich im Anfang, in schwachen, reinen Aeschern durchzuführen, da der Narben sonst Gefahr läuft zusammengezogen zu werden. Nach dem Aeschern werden die Felle in einer Lösung von Milchsäure gebeizt, reingemacht und hierauf dem Pickel, einer Lösung von Schwefelsäure und Kochsalz in dem bekannten Mischungsverhältnis, übergeben. Nachdem sie abermals gereinigt sind, folgt die Gerbung, die in nachstehend beschriebener Weise ausgeführt werden kann:

Die Felle werden zuerst in einer Lösung von 9 Pfd. Kochsalz und zwanzig Liter Wasser pro 100 Pfd. Blösse 20 Minuten lang gewalkt; nach dieser Zeit setzt man 6 Pfd. schwefelsaure Tonerde, 3 Pfd. in 1 Liter Wasser aufgelöstem Borax zu und fährt mit dem Walken noch eine Stunde lang fort. Es folgt dann zur Vollendung der Gerbung ein Zusatz von Chromlösung. Man beginnt mit 5 Litern und verstärkt die Brühe im Fass literweise, bis die Felle im ganzen etwa 14 Liter pro 100 Pfd. Blösse erhalten haben, womit die Gerbung vollendet ist. Durch Zusatz von etwas Weinstein am Ende des Gerbprozesses und durch $\frac{1}{2}$ stündige Fortsetzung des Walkens können die Leder noch weicher und geschmeidiger gemacht werden. Gründlich ausgewaschen lassen sich die Felle in jeder beliebigen Weise färben und können dann den Fatliquor erhalten. Das weitere Fertigmachen erfolgt in derselben Weise wie bei manchen Handschuhledern. Die Zurichtung begegnet keinen Schwierigkeiten, wenn der Kalk aus den Fellblössen entfernt wurde und bei der Gerbung alle in Betracht kommenden Punkte sorgfältig beobachtet werden. Das nach dem beschriebenen Verfahren hergestellte Handschuhleder zeichnet sich, unter anderen guten Eigenschaften, hauptsächlich auch durch grosse Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit aus.

R. L.

The Tanners Year Book 1910.

Das wohlbekannte Jahrbuch der vereinigten englischen Gerbervereine (United Tanners Federations) ist auch für 1910 wieder erschienen. Es ist von den Herren Charles E. und J. Gordon Parker zusammengestellt worden. Der Band 1910 ist wieder vergrößert worden und enthält in übersichtlicher Form statistisches Material, wie die Ein- und Ausfuhr aller Länder an Leder, Gerbmateriale und anderen die Lederindustrie interessierenden Gegenständen; ausser den statistischen Mitteilungen finden wir vortreffliche Originalartikel aus den Federn wohlbekannter Fachleute. Z. B.: „Theoris of tanning“ von Prof. Edmund Stiasny. Aufsätze von Prof. H. R. Procter, E. E. Munro-Payne, H. Oastler Hinton, und anderen hervorragenden Fachmännern. Eine wichtige Abhandlung über „Die Verluste des Gerbers durch unreines Wasser“, ferner „Die Entwicklung der Oberleder-Industrie“, eine interessante Geschichte der Quebracho-Industrie Argentiniens, geschmückt mit Original-Photographien, und viele andere Artikel sind der Erwähnung wert. Das Buch ist so vorzüglich ausgestattet und so nützlich, dass es bei keinem Gerber oder Lederindustrie-Chemiker fehlen sollte.

Zur Bequemlichkeit der Käufer auf dem Kontinente ist ein Abkommen getroffen worden, wonach das Buch direkt von der

Expedition des Ledermarkt,
am Eschenheimer Tor 3, Frankfurt am Main
bezogen werden kann.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 411.

Collegium.

4. VI. 1910.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

*International Commission for the Preservation, Cure, and
Disinfection of Hides and Skins.*

Mr. Constant W. Ponder, M. A., M. D., M. R. C. S., L. R. C. P.,
Pathological Laboratories, Cambridge (England) has been appointed as a
member of the International Commission. Mr. Ponder is specially investigating
the bacteriology of the subject.

**Sensibilité de la peau verte, et de la peau après l'échauffe,
les pelains, et les confits, à l'égard de la chaux, du sel,
et de l'acide acétique.**

*Empfindlichkeit der Haut im rohen, geschwitzten, gedörrten
und gebeizten Zustand gegenüber Kalk, Kochsalz und Essigsäure.
Sensibility of raw, sweated, dried and cured hide against lime
water, salt and acetic acid.*

Par GEORGES ABT et EDMUND STIASNY.

(Suite et fin.)

Dans les cas où l'acide acétique a seul agi (groupes 2 et 4), les chiffres
sont 4 à 5 fois plus faibles que pour la chaux. L'attaque est d'autre part à
la fois moins profonde, et différente. Elle est différente, car les fibres sont
fortement gonflées, et finissent par se briser; la peau abandonne de nombreuses
parcelles gélatineuses, qui sont restées en dehors de nos analyses, parce que
nous avons pris la précaution de filtrer les liquides. Elle est moins profonde
cependant, car le titrage en présence de formol, sans hydrolyse sulfurique, a
toujours donné des résultats nuls ou presque nuls, sauf pour les peaux vertes,
ou échauffées. Une grande partie de la substance dissoute est à l'état d'acid-
albumine: elle précipite par neutralisation, et la totalité du liquide se prend,
au bout d'un temps plus ou moins long, en gelée. Si l'on attend quelques
heures, la gelée se rétracte, et forme une masse opalescente flottant dans le
liquide. Le chlorure de sodium à saturation provoque un précipité abondant
qui se rassemble à la surface. Puis le liquide filtré ne précipite que rarement
par le sulfate d'ammoniaque, ainsi que le nouveau filtrat par le tanin. Ces
précipités sont insignifiants, et se rencontrent dans les liquides qui proviennent
de la peau verte, des peaux échauffées, et des peaux passées en confit de chien.

Les rendements sont fortement relevés par les confits de chien, dont
l'effet est sensible même après l'échauffe (3, 5, 10 et 11). C'est ce qui se
passait pour le sel, où l'écart avec les autres peaux était encore un peu plus
considérable. L'influence de la fermentation microbienne s'est fait sentir ici

TABLEAU VI.
% de peau dissous dans l'acide acétique.

		1ère extrac- tion	2ème extrac- tion	3ème extrac- tion	Total	Total moyen par groupe
	1. Peau verte	0.470	0.305	0.190	0.965	0.965
1er groupe	2. Echauffe	0.422	0.241	0.150	0.813	0.858
	3. Echauffe, confit de chien	0.467	0.271	0.165	0.903	
2ème groupe	4. Echauffe, pelain	0.105	0.060	0.075	0.240	0.240
3ème groupe	5. Echauffe, pelain, confit de chien	0.165	0.150	0.105	0.420	0.420
4ème groupe	6. Pelain	0.105	0.095	0.077	0.277	0.245
	7. Pelain, acide	0.075	0.075	0.052	0.202	
	8. Pelain, confit de son . .	0.090	0.090	0.060	0.240	
	9. Pelain, acide, confit de son	0.083	0.090	0.090	0.263	
5ème groupe	10. Pelain, confit de chien .	0.165	0.105	0.090	0.360	0.375
	11. Pelain, acide, confit de chien	0.165	0.120	0.105	0.390	

également jusqu'à la 3ème extraction, bien que plus faiblement. Mais la différence entre l'acide acétique et le sel est beaucoup moins sensible que pour les peaux échauffées, où elle est énorme. L'acide acétique a en effet arrêté la putréfaction de l'échauffe mieux encore que la chaux. Sans doute les chiffres pour les peaux échauffées sont environ 3.5 fois plus forts que pour les peaux qui sortent d'un pelain, tandis qu'avec la chaux ils sont seulement moins de 2 fois plus élevés. Mais la substance amenée en solution par la putréfaction est mesurée par l'écart entre les deux groupes de peaux; il est en moyenne de 0.615% pour l'acide, et 0.720% pour la chaux. Les chiffres de la 3ème extraction se rapprochent déjà des chiffres normaux. Si l'action microbienne n'est pas totalement supprimée, elle est du moins fortement enrayée; et l'on a dans l'acide acétique dilué un moyen beaucoup plus énergique que le sel pour préserver les peaux contre les échauffures; resterait à savoir s'il peut être employé sans inconvénient.

La peau verte a, comme pour la chaux, abandonné plus de matière azotée que les peaux échauffées; c'est sans doute pour les mêmes motifs.

La substance dissoute.

Quelle est maintenant la nature de la substance extraite par les divers agents? D'après les travaux anciens de Reimer sans cesse reproduits, l'acide acétique dissoudrait la substance interstitielle ou coriine. Bien que Reimer ait constaté que l'extraction de la coriine par l'eau de chaux pouvait être poursuivie indéfiniment, et qu'il se soit lui-même demandé si cette coriine ne provenait pas de la décomposition des fibres, il a trouvé à la distinguer par

des réactions de la substance des fibres. Cette dernière, dissoute dans l'acide acétique dilué, donne un précipité avec le ferrocyanure de potassium, tandis que la solution de coriine acidulée ne précipite pas. Et surtout, la substance des fibres précipitée par neutralisation n'est pas soluble dans un excès d'eau de chaux. La coriine au contraire est soluble dans l'eau de chaux. Elle l'est aussi dans le sel à 10%, mais elle est précipitée de la solution saline si l'on dilue ou concentre.

Il est très difficile d'identifier la ou les substances dissoutes dans les liquides d'extraction; en effet, elles sont à des stades variés de dégradation, et si l'on peut juger à peu près de leur degré d'hydrolyse, il est évident que les réactions de précipitation de la substance primitive ne peuvent plus s'y retrouver. On ne peut plus admettre aujourd'hui que ni les alcalis, ni les acides, dissolvent une matière protéique vraie sans l'attaquer. D'ailleurs, si la substance primitive est le collagène, on peut dire que nous n'en connaissons aucune réaction, puisqu'il est insoluble. La gélatine est déjà un produit de transformation, d'hydratation comme l'a montré Hofmeister¹⁾. Comparée à la plupart des albumines, elle est presque caractérisée par l'absence des réactions habituelles; elle n'est pas précipitée par les acides, pas coagulée par l'ébullition. On a dit longtemps qu'elle n'était pas précipitée par le ferrocyanure de potassium et l'acide acétique. Cependant Mörner²⁾ a obtenu la précipitation environ une fois sur deux, à condition d'employer des solutions diluées (0,5%), et d'opérer avec le minimum de réactifs et dans un milieu ne contenant ni sels neutres, ni acides ou bases organiques. Est-ce à dire que les produits de décomposition du collagène par la chaux et l'acide acétique doivent présenter les mêmes caractères négatifs? Nullement, et c'est en effet ce que l'on observe. L'un de nous³⁾ a constaté déjà que la soude et l'ammoniaque n/10 dissolvent à peu près la même quantité de substance-peau, tandis que pour la gélatine, la soude en dissout environ 4 fois plus que l'ammoniaque. A titre d'analogue, rappelons que les mucines ne précipitent pas avec le ferrocyanure et l'acide acétique, tandis que l'alcalimucine, qui s'est formée au contact d'une solution alcaline faible, précipite; elle est au contraire beaucoup plus soluble que les mucines dans un excès d'acide.

Lorsqu'on ajoutait dans nos expériences l'acide sulfurique nécessaire pour hydrolyser la matière dissoute, il se produisait presque toujours un trouble, qui disparaissait dès qu'on commençait à chauffer. Il était moins abondant pour le sel (en général moins riche en substance dissoute), et maximum tantôt pour l'acide acétique, tantôt pour la chaux (indépendamment d'un peu de SO_4Ca). Cette réaction nous a surpris, étant donnée surtout la concentration élevée en acide (16% environ). Elle n'appartient pas à la gélatine; mais nous ne l'attendions pas davantage des produits d'attaque, même légère, du collagène.

La solution dans l'acide acétique n'avait certainement pas les mêmes caractères que celle dans la chaux ou le sel. Elle précipitait toujours par le ferrocyanure de potassium, par le nitrate mercurique; elle pouvait être chauffée sans produire de louche. Pour nous, elle contenait surtout de l'acidocollagène. Nous avons vu, comme Reimer, que le produit précipité par neutralisation ne se dissolvait pas dans l'eau de chaux, et même se dissolvait

¹⁾ Hofmeister, Zeitsch. f. Physiol. Chemie. 2, p. 299, (1878).

²⁾ Mörner, Zeitsch. f. Physiol. Chemie. 23, p. 471, (1899).

³⁾ Ed. Stiasny, Gerber, 15 août 1906.

difficilement dans la soude. Mais ce caractère ne nous paraît pas essentiel. D'abord, les albuminates de chaux sont toujours peu solubles, beaucoup moins que ceux de soude et de potasse. Puis, la substance précipité facilement par addition de chlorure de sodium; elle est donc peu soluble en présence de sels, et celui que produit la neutralisation diminue déjà la solubilité. Enfin si le collagène n'est que très légèrement attaqué, il reste peu soluble, et il est facilement reprécipité de ses solutions. La matière dissoute par la chaux et le sel est au contraire très soluble dans les alcalis; mais elle est aussi presque totalement soluble en milieu neutre, et peut-être même dans l'eau distillée. Rien ne prouve qu'elle ait une origine différente; elle est surtout plus profondément attaquée.

Il est oiseux de se demander si cette substance est une mucine. Il est vrai que les mucines ont des réactions communes avec la gélatine (pas de coagulation par la chaleur), ou la coriine (pas de précipité avec le ferrocyanure et l'acide acétique, précipitation par neutralisation de la solution dans les alcalis). Mais elles sont précipitées par le sulfate de cuivre, le chlorure ferrique (les sels acides en général); leur teneur en azote est de 12 et 13% (maximum 13,66 pour la mucine de l'escargot)¹⁾ au lieu de 17,82 pour la coriine de Reimer; et enfin, comme on se sert pour les extraire de solutions alcalines diluées, ammoniacale, eau de chaux par exemple, il est impossible qu'elles subsistent dans les peaux après les pelains.

D'après ce que nous avons déjà dit, la substance interstitielle ne se compose que de produits d'hydrolyse, par les microbes ou la chaux, du collagène. Cette hydrolyse est plus ou moins avancée, et dans certains cas, le produit est une albumose, une gélatose. On pourrait expliquer par ce fait quelques uns des caractères attribués par Reimer à la coriine, et peut être la propriété d'être soluble seulement dans les solutions salines à 10% environ. Les gélatines et les produits ultimes de décomposition de la gélatine montrent qu'elle appartient presque tout entière à l'antigroupe de Kühne; l'albumose qui correspond au collagène doit donc être surtout de l'hétéroalbumose. Or les hétéroalbumoses sont peu solubles dans l'eau, et se dissolvent facilement dans les solutions salines neutres de concentration moyenne. Nous n'avons d'ailleurs jamais pu précipiter par dilution nos solutions dans NaCl; elles étaient peut-être trop pauvres en matière azotée dissoute, ou l'hydrolyse était déjà trop avancée. Reimer traitait certainement des quantités plus considérables, et ses extraits étaient plus riches. Quoi qu'il en soit, la coriine contiendrait un O et 2 H₂O de plus que la gélatine; or les albumoses sont plus riches en O que les albumines dont elles proviennent. Il est vrai que la coriine ne présente pas les réactions caractéristiques des albumoses: précipitation par NO₂H dilué, et par le ferrocyanure acétique; mais ces réactions font également défaut à la gélatine, il est assez naturel que d'autres dérivés du collagène ne les possèdent pas.

Nous avons souvent observé, pour le sel, que les liquides légèrement acidulés, puis chauffés, se troublaient. D'après Kühne et Chittenden²⁾, les solutions d'hétéroalbumoses, chauffés vers 55°—60°, coagulent partiellement. Mais le chauffage ne fait dans ce cas que faciliter le passage à la forme appelée par les auteurs dysalbumose, voisine sans doute des résidus

¹⁾ Hammarsten-Pflüger's Arch. 36, 373 (1885).

²⁾ Kühne et Chittenden, Zeitsch. f. Biolog. 20. II. (1884).

insolubles de la digestion pepsique et trypsique de la gélatine, et voisine aussi de la plastéine. Nos coagulations n'avaient guère la même allure. Elles ne se produisaient ni avec l'acide acétique, ni bien nettement avec la chaux. Nous avions pensé que peut-être les traces de chaux en solution précipitaient un peu d'alumine apportée par le sel à titre d'impureté; mais le précipité était trop abondant par rapport à la quantité possible de chaux, et il s'observait même après l'échauffe. Peut-être un peu de collagène était-il dans un état assez voisin de l'insolubilité pour coaguler?

Quant à dire si les produits de la fermentation bactérienne et de l'hydrolyse par la chaux sont les mêmes nous n'avons pas, malgré de nombreux essais, trouvé de réaction qui justifie une distinction. Nous voudrions pourtant revenir sur un fait assez singulier. Le rapport entre les titrages avant et après hydrolyse nous a montré que, dans le cas de la chaux, l'attaque était moins avancée lorsqu'une action microbienne intervenait. Dans l'expérience ou nous faisions agir successivement la chaux et le sel (P. 19), ce rapport est de 4,1 et 2,4 pour les 2 premières extractions à la chaux; 1,9 et 2,2 pour les 2 autres; 1,8 pour la chaux agissant après le sel. Pour le sel, il est de 3,2 et 4,1 pour les 2 premières extractions. Si l'on compare les chiffres de la première extraction par le sel et la quatrième par la chaux, on voit que l'acidité avant l'hydrolyse sulfurique est la même dans les deux cas, bien que la quantité totale d'azote soit plus de 2 fois plus élevée avec le sel. On pourrait conclure de tous ces chiffres que la substance des fibres conjonctives est moins profondément décomposée par la fermentation bactérienne que par la chaux. Cela expliquerait qu'elle soit dans les expériences de Reimer partiellement insoluble dans l'eau distillée, et dans les nôtres partiellement coagulable. Mais d'autre part, nous avons vu qu'après l'échauffe, l'attaque était poussée très loin en présence de sel (rapport 1,38). Cela tient-il seulement à la durée de la fermentation dans ce dernier cas, qui permet à plusieurs espèces microbiennes de se succéder, et de pousser plus loin la dégradation de la matière azotée grâce à leur action combinée?

Observations générales. En résumé si l'on excepte une petite fraction de matières azotées, présentes dans la peau verte, la substance interstitielle ne nous est apparue que comme un produit de décomposition du collagène. Le sel, quelle que soit la concentration de la solution, ne dissout que de la substance déjà amenée à l'état soluble par la fermentation bactérienne et la chaux. Par contre, il n'y a pas de peau verte dans laquelle la première n'ait opéré. L'action spécifique de la chaux de son côté peut être nécessaire pour obtenir les qualités propres à certains cuirs. Les confits de chien laissent dans la peau des microbes qui attaquent les fibres conjonctives, sauf lorsqu'ils sont détruits par la chaux; il est vraisemblable que dans le confit également, un peu de la substance des fibres est dissous.

Le titrage en présence de formol n'a pas donné les résultats espérés, en ce sens qu'il ne nous a pas appris si la substance en solution était toujours la même; on pouvait en effet supposer que la comparaison entre l'acidité titrée d'une part, et la teneur en azote dosée d'autre part, serait instructive à cet égard. En hydrolysant la gélatine par l'acide sulfurique, nous avons trouvé auparavant que 1 cc de soude n/5 employé au titrage correspondait toujours à 5 mgr. 8 d'azote. Au contraire pour nos liquides d'extraction, après hydrolyse sulfurique, 1 cc de soude a correspondu, sans explication possible, à des poids d'azote assez variables.

TABLEAU VII.

(Pour le sel et l'acide, nous avons négligé les cas où la neutralisation des fonctions acides exigeait moins de 1/2 cc de soude.

A. Chaux.

	cc NaOH n/5 après hydrolyse			Mgr. N. p. 1 cc NaOH			Moyenne
	I	II	III	I	II	III	
1. Peau verte	2,8	2,6	1,9	6,15	4,24	3,98	4,79
2. Peau échauffée	3	2,75	1,95	5,32	4,01	4,23	4,52
3. Echauffe, confit de chien	3	2,75	1,95	5,4	3,76	4,02	4,39
4. Echauffe, pelain . . .	0,9	2,35	1,30	4,51	4,65	4,63	4,59
5. Echauffe, pelain, confit de chien	1,1	1,75	1	5,72	3,52	5,04	4,76
6. Pelain	1,15	1,80	1,75	5,11	4,97	4,40	4,82
7. Pelain, acide	1,25	1,90	1,95	4,7	4,42	4,30	4,47
8. Pelain, confit de son	0,9	1,95	1,65	4,66	4,09	4,07	4,27
9. Pelain, acide, confit de son	0,75	2	1,4	5,97	4,2	4,6	4,92
10. Pelain, confit de chien	1,25	2	1,65	5,15	3,85	4,07	4,36
11. Pelain, acide, confit de chien	1,05	1,80	1,80	5,73	3,57	4,51	4,60

B. Sel à 10 %

1. Peau verte	2	0,65	—	7,14	5,6	—	5,37
2. Echauffe	6,2	5,9	2,45	5,57	4,74	5,02	5,11
3. Echauffe, confit de chien	6,95	6,20	2,8	5,41	4,72	4,20	4,77
4. Echauffe, pelain confit de chien	0,5	—	—	7,3	—	—	7,3
10. Pelain, confit de chien	0,75	—	—	6,53	—	—	6,53
11. Pelain acide, confit de chien	0,85	—	—	5,10	—	—	5,10

C. Acide Acétique.

1. Peau verte	1,2	1,1	0,7	7	4,96	4,85	5,6
2. Echauffe	1,15	0,55	0,45	6,81	8,14	6,22	7,45
3. Echauffe, confit de chien	1,35	0,80	0,55	6,43	6,3	5,6	6,11
10. Pelain, confit de chien	0,6	—	—	5,13	—	—	5,13
11. Pelain, acide, confit de chien	0,65	—	—	4,73	—	—	4,73

Pour la chaux, les chiffres restent assez voisins les uns des autres, entre 4,27 et 4,92; la moyenne est 4,59. Mais on ne voit aucune raison aux

petits écarts particuliers, et l'on ne peut pas inférer, de ce que le chiffre diffère, que la substance titrée a changé. C'est ainsi que les n° 1 et 9, ou 3 et 8, n'ont aucun motif apparent de se trouver rapprochés.

Par contre, le chiffre est notablement inférieur à 6, tandis que pour le sel et l'acide acétique, il est voisin de 6 ou supérieur.

On peut, il est vrai, s'expliquer dans une certaine mesure ces écarts. Lorsqu'on titre l'acidité produite par addition de formol à des acides monoaminés purs, on trouve que 1 cc NaOH n/5 correspond presque exactement à 2 Mgr.8 d'azote, comme dans un dosage d'azote par la méthode Kjeldahl. Au contraire pour les acides diaminés (arginine, lysine), pour l'histidine, 1 cc NaOH correspond à un chiffre d'azote plus élevé, soit respectivement 2 Mgr.2, 5 Mgr.6, et 8 Mgr.4¹⁾. Plus la matière protéique dissoute contient d'acides diaminés, plus le chiffre obtenu dans le titrage après hydrolyse doit être élevé. C'est ainsi que si pour l'acide acétique et le sel on trouve des chiffres supérieurs au chiffre moyen de la gélatine, cela tient peut être à ce que l'hydrolyse incomplète produite par l'acide dilué, ou la putréfaction, ont mis en liberté plus d'acides diaminés que monoaminés. D'autre part, lorsque le chiffre moyen obtenu pour la chaux est inférieur à 5 mgr.8, cela s'explique peut être par le fait que la lysine ou l'arginine ont perdu des groupes NH_2 sous l'influence de l'alcali; la proportion d'azote pour 1 cc NaOH diminuerait ainsi de 2 mgr.8 par groupe NH_2 . On sait que les hydrolyses alcalines s'accompagnent d'un dégagement d' NH_3 . Plus l'attaque par la chaux est profonde, plus ce facteur intervient; d'ailleurs pour la première extraction, les chiffres restent en moyenne plus élevés. Seulement cette action secondaire sur les produits d'hydrolyse varie d'un cas à l'autre, et les différences entre les degrés d'attaque font subir à la valeur en azote de 1 cc de soude des écarts plus considérables que les changements légers dans les proportions et la nature des acides monoaminés et diaminés des substances intéressées. En un mot, la méthode de titrage en présence de formol n'est pas assez sensible, pour être appliquée au problème spécial que nous posions.

Mais employée par comparaison avant et après hydrolyse sulfurique elle a pu renseigner approximativement sur le degré d'attaque de la substance dissoute. Peut-être serait-elle sous cette forme applicable à l'analyse des pelains. Il serait utile en effet de savoir, non seulement quelle est la quantité de substance dissoute dans un pelain, mais encore jusqu'à quel point cette substance est décomposée. On trouverait sans doute pour le rapport des deux titrages des valeurs capables d'indiquer quand un pelain devient dangereux.

Enfin, nous avons profité des chiffres que nous possédions pour calculer les proportions de chaux (en CaO_2H_2) et d'acide acétique adsorbés par la peau dans les diverses extractions. (Les chiffres sont peut-être un peu forts pour la 2ème et 3ème extraction à l'eau de chaux. Nous avons calculé la chaux adsorbée par différence entre le titre primitif de l'eau de chaux, et la chaux restant dans le liquide; mais le titre de l'eau de chaux n'a pas été vérifié avant la 2ème et 3ème extraction. Il pouvait avoir baissé, bien qu'il n'y eût pas dans la provision d'eau de chaux de dépôt appréciable de carbonate.)

Les quantités totales employées ont été de 4,44% pour la chaux et 18,26% pour l'acide.

¹⁾ Ed. Stiasny, Collegium, 1910 p. 181.

TABLEAU VIII.
Chaux % adsorbée.

	I	II	III	Total
1. Peau verte	0.810	1.200	1.360	3.370
2. Echauffe	0.807	1.152	1.259	3.218
3. Echauffe, confit de chien . . .	0.799	1.142	1.260	3.201
4. Echauffe, pelain	0.572	1.210	1.338	3.120
5. Echauffe, pelain, confit de chien	0.813	1.281	1.384	3.478
6. Pelain	0.571	1.203	1.256	3.030
7. Pelain, acide	0.636	1.203	1.096	2.935
8. Pelain, confit de son	0.663	1.250	1.338	3.351
9. Pelain, acide, confit de son . .	0.745	1.287	1.345	3.377
10. Pelain, confit de chien	0.947	1.230	1.230	3.415
11. Pelain, acide, confit de chien .	1.013	1.238	1.209	3.460

Acide acétique adsorbée %

	I	II	III	Total
1. Peau verte	1.060	0.340	0.286	1.686
2. Echauffe	1.020	0.360	0.262	1.642
3. Echauffe, confit de chien . . .	1.000	0.440	0.290	1.730
4. Echauffe, pelain	1.390	0.420	0.435	2.245
5. Echauffe, pelain, confit de chien	1.570	0.500	0.440	2.510
6. Pelain	1.410	0.640	0.316	2.366
7. Pelain, acide	1.340	0.470	0.298	2.108
8. Pelain, confit de son	1.310	0.470	0.470	2.260
9. Pelain, acide, confit de son . .	1.270	0.460	0.480	2.210
10. Pelain, confit de chien	1.520	0.540	0.375	2.435
11. Pelain, acide, confit de chien .	1.530	0.510	0.343	2.383

La chaux est plus énergiquement retenue que l'acide bien que les quantités offertes soient environ 4 fois moindres. De plus, le premier traitement est celui qui a fixé le moins de chaux, peut être parce que la peau n'était pas encore suffisamment pénétrable; le troisième a donné des résultats égaux ou supérieurs au second, si bien que la peau ne paraît pas saturée. Au contraire, la plus grande partie de l'acide a été fixée dès la première opération; encore faut-il tenir compte de la quantité d'acide retenu en solution dans l'eau qui gonfle la peau; ce facteur est important dans le faible total des deuxième et troisième extractions. Mais ce qui est le plus intéressant, c'est que, pour la chaux comme pour l'acide, c'est après les 3 confits de chien (5, 10 et 11), que le total adsorbé est le plus élevé. Viennent ensuite pour la chaux les confits de son (8, et 9); pour l'acide ils sont sur le même plan que les peaux qui sortent des pelains (6, 4, et 7). Mais ces dernières ont dû neutraliser un peu plus d'acide, par la chaux qu'elles contenaient. Peut-être est-ce pour la même raison que les peaux échauffées ont fixé sensiblement moins d'acide que les autres; pour la chaux au contraire, les peaux échauffées figurent entre les confits et les peaux sortant du pelain; et le pouvoir d'adsorption de ces dernières à l'égard de la chaux paraît légitimement diminué. Dans le cas des confits de chien, on ne peut pas dire qu'il y a de même plus de chaux adsorbée parce que les peaux sont mieux purgées; car pour l'acide acétique également les peaux passées en confit se classent avant les peaux sortant de la chaux. Il est vraisemblable que cette propriété des confits est générale, et qu'ils favorisent également l'adsorption des matières tannantes. Ce serait un des avantages de leur emploi.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 412.

Collegium.

11. VI. 1910.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Notice.

The next general Conference of the I. A. L. T. C. will be held in Paris in the „Amphithéâtre de chimie de la Sorbonne“ (which has been kindly placed at the disposal of the French Section by the University of Paris) from the 18th to 22nd September. Full details of Programme and agenda will be published as soon as arranged.

Dr. J. Gordon Parker,
Hon. Gen. Sec.

Bekanntmachung.

Die nächste Konferenz des I. V. L. I. C. wird in Paris vom 18. bis 22. September d. J. in dem „Hörsaal für Chemie der Sorbonne“, (welcher der Französischen Sektion von der Universität von Paris gütigst zur Verfügung gestellt wurde) abgehalten werden. Alle Einzelheiten des Programmes und der Tagesordnung werden sofort nach Aufstellung bekannt gegeben werden.

Dr. J. Gordon Parker,
Ehren-Generalsekretär.

Publication.

La prochaine conférence de l'A. I. C. I. C. sera tenue du 18 au 22 Septembre à Paris dans l'Amphithéâtre de chimie de la Sorbonne“, qui a été gracieusement mis à la disposition de la section française par la faculté des sciences de Paris. Aussitôt que les détails du programme et de l'ordre du jour seront fixés ils seront publiés.

Dr. J. Gordon Parker,
Secrétaire général d'honneur.

Zur Konstitutionsfrage des Tannins.

[VII. Mitteilung.]¹⁾²⁾

*Contribution to the question of the constitution of Tannin. VII.
Contribution à la question de la constitution des Tannins. VII.*

Von M. NIERENSTEIN.

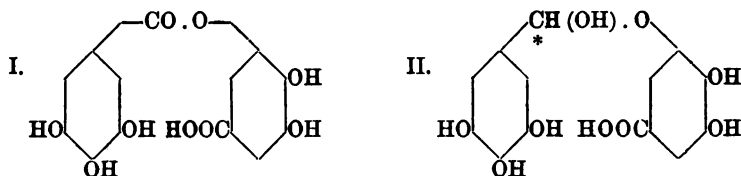
Das Handelstannin — Tanninum leviss. pur. Schering, um so den Einwänden Herzig und Renners³⁾ gerecht zu werden — lässt sich, wie

¹⁾ Nächst gütigst vom Verfasser eingesandtem Sonderabdruck aus den Berichten der deutschen Chemischen Gesellschaft, Jahrg. 43, (1910) S. 628.

²⁾ Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 38, 8641 (1905); 40, 917 (1907); 41, 77, 8015 (1908); 42, 1122, 3552 (1909); vergl. auch Chem.-Ztg. 31, No. 72 (1907); 34, No. 15 (1909) und Collegium 1907, S. 143 und 190; 1908, S. 58 und 502; 1909, S. 269 und 366.

³⁾ Monatsh. f. Chem. 30, 543 (1909).

ich es in früheren Mitteilungen in den „Berichten d. Deutsch. Chem. Ges.“ ausgeführt habe, in Digallussäure (Tannin) I und Leukotannin II auflösen.



Für die weitere Beweisführung dieser Annahme war es erwünscht, 1. aus dem Tanningemenge die inaktive Digallussäure und das optisch-aktive Leukotannin zu isolieren.¹⁾ 2. Die Anwesenheit der Carboxylgruppe in den beiden Komponenten festzustellen²⁾ und 3. die beiden Bestandteile wörmöglich analysenrein, d. h. im krystallisierenden Zustande, zu erhalten.

Alle Bemühungen, die zu den oben angeführten Resultaten event. führen sollten, schlugen bei den Acetylderivaten fehl. Zwar gelang es mir, durch öfteres fraktioniertes Fällen³⁾ aus dem Acetylprodukt des Gemenges ein stärker drehendes Leukotannin zu erhalten, doch führte diese Arbeitsmethode nur zu einer schwächer optisch-aktiven, nie inaktiven Digallussäure. Dagegen glückte es mir, über das Carboäthoxyderivat des Tannin-Gemenges die optisch-inaktive Digallussäure durch öfteres Carboäthoxylieren und Verseifen mittels Pyridin nach der Emil Fischerschen⁴⁾ Methode schön krystallisierend zu erhalten. Von der Pentaacetyl-digallussäure gelangte ich durch acetylierende Reduktion⁵⁾ zum racemischen Hexaacetyl-leukotannin, das sich ohne Schwierigkeiten über das Strychninsalz in die beiden aktiven Komponenten spalten liess.

Beim Behandeln des Pentaacetyltannins und des Hexaacetyl-leukotannins in der Kälte mit einer mit Kohlensäure gesättigten Natriumcarbonatlösung lösen sich die beiden Acetylprodukte langsam unter Kohlensäure-Entwicklung auf und scheiden nach längerem Stehen die betreffenden Natriumsalze ab. Versuche, von den Natriumsalzen zu den Silbersalzen betreffs weiterer Methylierung zu gelangen, sind leider fehlgeschlagen.

Diese, wie auch die schon früher in den „Berichten d. Deutsch. Chem. Ges.“ mitgeteilten Beobachtungen machen es sehr wahrscheinlich, dass das Handelstannin aus zwei Komponenten, und zwar der Digallussäure und dem Leukotannin, besteht.

¹⁾ Vergl. Herzig und Renner, l. c.

²⁾ Vergl. Dekker, Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 39, 2497 (1906), und Collegium 1906, S. 322, sowie Herzig und Renner, l. c.

³⁾ Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 40, 917 (1907).

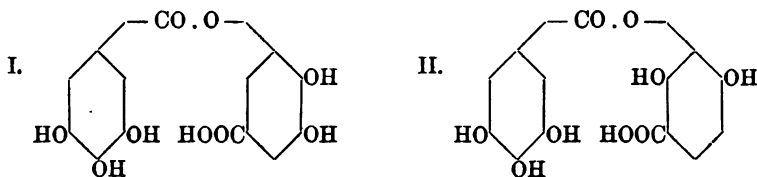
⁴⁾ Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 41, 2885 (1908).

⁵⁾ Auffallenderweise konnten Herzig und Renner (l. c.) bei reduzierender Acetylierung des „Methylotannins“ keine Veränderung des Schmelzpunktes und Abnahme des Methoxylwertes feststellen, was ich mir nicht erklären kann. Mir ist nämlich diese Reduktion ohne Schwierigkeit bisher gelungen, doch sei darauf hingewiesen, dass in meinen Händen (Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 42, 1123 [1909]) 500 g Acetyltannin nur 62 g Acetylleukotannin ergeben haben, was nicht viel mehr als 10% entspricht, und ist es daher leicht möglich, dass Herzig und Renner nur Spuren des Reduktionsproduktes erhalten hatten. Hoffentlich gelingt es ihnen, das Methylotannin zu reduzieren und mit mir übereinstimmende Resultate zu erhalten.

Das optisch-aktive Verhalten beruht dieser Annahme zufolge auf dem asymmetrischen Kohlenstoff des Leukotannins. Die Möglichkeit, dass das Drehungsvermögen des Tannins auf die Anwesenheit von Zucker zurückzuführen sei, wie es neuerdings von Feist¹⁾ und zum Teil auch von Herzig und Renner²⁾ behauptet worden ist, ist absolut ausgeschlossen. Ich³⁾ habe nämlich mit aller Sicherheit festgestellt, dass auch zuckerfreies Tannin stark optisch-aktiv sein kann, was auch von Sisley⁴⁾ inzwischen bestätigt worden ist.

Gegen die Digallussäure-Formel des Tannins wird auch seine Leitfähigkeit, die von der Schiffischen α -Digallussäure verschieden ist, angeführt, was Walden⁵⁾ zur Schlussfolgerung führte, dass „wir es hier mit zwei ganz verschiedenen Substanzen zu tun haben.“ Herzig und Renner sehen hierin einen Beweis gegen meine Tanninformel (Digallussäure und Leukotannin) und schliessen daher: „in Bezug auf die Leitfähigkeit müsste aber eigentlich Substanz II (Leukotannin) sich ähnlich verhalten wie I (Digallussäure), so dass der Schluss von Walden auch auf diese Verbindung gelten müsste.“ Nun hat aber bekanntlich Biginelli⁶⁾ vor kurzem gefunden, dass der sog. Schiffischen Digallussäure nicht die ihr zugrunde gelegte Formel zukommt, sondern, dass diese ein Gemenge dreier arsenhaltiger Verbindungen sei, so dass diese Einwände Herzig und Renners einstweilen hinfällig werden. Ich möchte gleich an dieser Stelle vorausschicken, dass ich der Behauptung Biginellis keinesfalls beipflichten kann; ich⁷⁾ habe nämlich die Schiffische Digallussäure öfters der Zinkstaub-Destillation unterworfen und niemals den wohlbekannten Arsenwasserstoff-Geruch wahrnehmen können. Ich hoffe, in aller Bälde weiteres über die α -Digallussäure zu berichten; einstweilen ist es aber augenscheinlich, dass man von dieser auf das Tannin nicht schliessen darf.

Des weiteren habe ich auch die von mir aus dem Tannin-Gemenge isolierte Digallussäure mit derjenigen E. Fischers⁸⁾ verglichen. Schon in ihren Schmelzpunkten sind die beiden Säuren verschieden. Fischers Digallussäure schmilzt bei 275–280°, meine Digallussäure wiederum bei 268–270°. Ausserdem bildet die Tannin-Digallussäure I bei der Oxydation mittels Wasserstoffsuperoxyd Ellagsäure III, während Fischers Digallussäure II unter denselben Oxydationsbedingungen sich zwar rötet, aber kein Biphenylderivat zu



¹⁾ Chem. Ztg. 32, 918 (1908).

²⁾ l. c.

³⁾ Chem. Ztg. 34, 126 (1909).

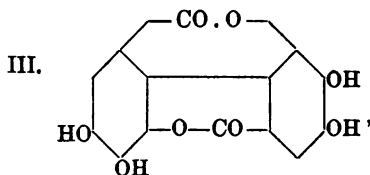
⁴⁾ Bull. soc. chim. (4) 5, 727 (1909).

⁵⁾ Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 30, 3151 (1897); 31, 3167 (1898); 32, 1618 (1899);

⁶⁾ Gazz. chim. Ital. 39 (II), 268 (1909).

⁷⁾ Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 38, 3641 (1905); Chem. Ztg. 31, 72 (1907).

⁸⁾ Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. l. c.

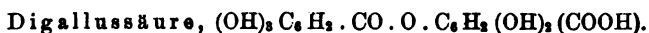


liefern scheint, was auch mit ihrer Synthese aus Tricarbomethoxy-galloylchlorid und 3.5-Dicarbomethoxy-gallussäure gut im Einklange steht.

Experimenteller Teil.

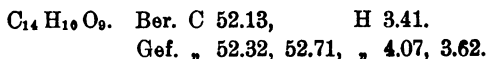
Carboäthoxylierung des Tannins und darauf folgende Verseifung.

Bei der Darstellung des carboäthoxylierten Tannins hält man sich am besten an der von E. Fischer¹⁾ für Gallussäure beschriebenen Methode. 50 g Tannin werden in 500—750 ccm Wasser gelöst und unter Einleiten von Wasserstoff gekühlt. Nachdem die Lösung mit Wasserstoff gesättigt ist (30—40 Min.), werden unter fortwährendem Rühren 700 ccm 2-n. Kalilauge und 55 g chlorameisensaures Aethyl in drei Portionen hinzugefügt, was 1½ Stunden in Anspruch nimmt. Das beim Ansäuern sich ausscheidende Produkt löst man in Aceton, schüttelt mit Tierkohle und fällt mit Wasser. Man erhält so ein anfangs öliges, späterhin amorphes Produkt, das beim Lösen in Pyridin (für je 5 g Carboäthoxyderivat 20 ccm Pyridin) unter Kohlensäure-Entwicklung eine klebrige, bald erstarrende Masse absetzt. Diese wird mit Ligroin heiss ausgezogen und wiederum in Wasser gelöst und wie oben mit chlorameisensaurem Aethyl und Alkali behandelt. Es empfiehlt sich, diesen Prozess 3—4-mal zu wiederholen.



Das aus Pyridin gewonnene Produkt krystallisiert in kleinen Nadelchen aus Alkohol und Wasser (1:3) und schmilzt unter Gasentwicklung bei 268—270°, wobei es schon bei 214° zu sintern beginnt. Bei 110° getrocknet, verliert die Säure 2 Mol. Krystallwasser. Sie gibt die für das Tannin charakteristische Gelatinefällung und wird von Hautpulver wie diese quantitativ gebunden. Zwei Analysen, nach der Hautpulver-Methode ausgeführt, ergaben 99.8 und 99.4% Gerbstoff. Mit Eisenchlorid liefert sie eine schwarz-blaue Lösung, dagegen färbt sie sich erst nach einigem Stehen mit cyansaurem Kalium, was auf Hydrolyse in Gallussäure zurückzuführen ist. *Die Säure ist optisch-inaktiv.* Diese, wie auch die weiteren polariskopischen Untersuchungen wurden freundlichst von Hrn. Dr. J. W. Mc Bain, Dozent für physikalische Chemie an der hiesigen Universität, ausgeführt, wofür ich ihm hier an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank sage.

Für die Analyse wurde das Produkt 2 Stunden bei 110° getrocknet.



¹⁾ Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 1. c.

Bei der Oxydation mittels Wasserstoffsuperoxyd bildet die Digallussäure:

Luteosäure, Schmp. 339—341°,
 $C_{14}H_8O_6$. Ber. C 51.02, H 2.42.
 Gef. „ 50.91, „ 2.73.

und Ellagsäure.

$C_{14}H_8O_6$. Ber. C 55.62, H 1.98.
 Gef. „ 55.44, „ 2.23.

Die Säuren wurden voneinander durch Lösen in Pyridin getrennt.¹⁾

Bei der Hydrolyse mittels verdünnter Schwefelsäure entsteht glatt Gallussäure. Schmp. 239—241°.

$C_7H_6O_5$. Ber. C 49.41, H 3.53.
 Gef. „ 49.12, „ 4.07.

Pentaacetyl-digallussäure,
 $(CH_3.CO.O)_3C_6H_2.CO.O.C_6H_2(O.CO.CH_3)_2(COOH)$.

1 g Digallussäure wird mit Essigsäureanhydrid am Steigerrohr acetyliert. Kleine, flache Nadelchen aus Alkohol und Essigsäure (1:5). Schmp. 211—214°.

$C_{24}H_{20}O_{14}$. Ber. C 54.03, H 3.94.
 Gef. „ 54.41, „ 4.13.

Die Acetylbestimmung nach A. G. Perkin ergab:

$C_{14}H_8O_6(CO.CH_3)_5$. Ber. 40.31. Gef. 40.42, 40.31.

Die Säure liefert ein Natriumsalz. 0.5 g des Pentaacetylderivats werden mit 100 ccm 10-proz. Natriumcarbonatlösung (mit Kohlensäure gesättigt) bei Laboratoriumstemperatur 3—4 Stunden geschüttelt, filtriert und im Vakuum langsam verdunstet. In 8—10 Tagen scheidet sich das Natriumsalz aus, das aus verdünntem Alkohol (1:5) in mikroskopischen Nadelchen krystallisiert und sich bei 300°, ohne zu schmelzen, bräunt.

$C_{24}H_{18}O_{14}Na$. Ber. Na 4.14. Gef. Na 5.17, 4.92, 4.71.

Pentabenzoyl-digallussäure,
 $(C_6H_5.CO.O)_3C_6H_2.CO.O.C_6H_2(O.CO.C_6H_5)_2(COOH)$.

1 g Digallussäure, in 30 ccm Pyridin gelöst, wird mit 45 g Benzoylchlorid unter Schütteln und Eiskühlung langsam versetzt. Flache Nadeln aus Alkohol. Schmp. 187—189°.

$C_{40}H_{30}O_{14}$. Ber. C 69.83, H 3.64.
 Gef. „ 69.38, „ 4.08.

Auch das Pentabenzoylderivat bildete ein Natriumsalz, das nicht näher untersucht wurde.

Pentacarboäthoxy-digallussäure,
 $(C_2H_5.OOC.O)_3C_6H_2.CO.O.C_6H_2(O.COOC_2H_5)_2(COOH)$.

1 g Digallussäure, in 30 ccm Wasser gelöst, wird unter Einleiten von Wasserstoff mit 75 ccm $n/1$ -Kalilauge und 4 g chlorameisensaurem Aethyl nach Fischer behandelt. Kleine Würfel aus 25-proz. Essigsäure. Schmp. 194—195°.

$C_{20}H_{20}O_{19}$. Ber. C 51.02, H 4.39.
 Gef. „ 51.13, „ 4.57.

¹⁾ Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 41, 3015 [1908].

dl-Hexaacetyl-leukotannin,
 $(\text{CH}_3.\text{CO}.\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2.\text{CH}(\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3).\text{O}.\text{C}_6\text{H}_2(\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3)_2(\text{COOH}).$

10 g Pentaacetyl-digallussäure, in frisch destilliertem Eisessig (150 ccm) gelöst, werden mit 30 g Zinkstaub (3 Stunden bei 150° getrocknet) gekocht und 10 g Essigsäureanhydrid in drei Portionen hinzugefügt. Das Reaktionsgemenge wird zweimal 24 Stunden erhitzt und mit viel Wasser gefällt. Durch Aufkochen wird vom Zinkacetat getrennt, der Rückstand in Alkohol gelöst und mit Wasser nochmals gefällt. Kleine, flache Würfel aus verdünntem Alkohol (1:4). Schmp. 154—155°.

Für die Analyse wurde für 2 Stunden bei 110° getrocknet.

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_{15}$. Ber. C 54.17, H 4.16
 Gef. „ 53.92, 54.31, „ 4.36, 4.28.

Die Acetylbestimmung¹⁾ ergab:

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_9(\text{CO}.\text{CH}_3)_6$. Ber. 44.41. Gef. 44.71, 44.36.

Die Säure bildet ein Natriumsalz, das aus Methylalkohol krystallisiert und beim Erhitzen auf 360° unverändert bleibt.

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_{15}\text{Na}$. Ber. Na 3.83. Gef. Na 4.41.

Spaltung des *dl*-Hexaacetyl-leukotannins.

3 g des Acetylprodukts, in 50 ccm Alkohol gelöst, werden mit 1,5 g Strychnin versetzt, auf dem Wasserbade erwärmt und filtriert. Nach einigen Tagen beginnt die Ausscheidung des Strychninsalzes, worauf nach erfolgtem Filtrieren noch um $\frac{1}{3}$ im Vakuum eingeeengt wird, wobei man eine Totalausbeute von 1.4 g Strychninsalz erhält. Das Salz wird in Alkohol gelöst, auf 0° abgekühlt und mit Alkali ($\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge) versetzt. Beim Einengen des Filtrats und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure erhält man das

l-Hexaacetyl-leukotannin.

Die freie Säure krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen, mikroskopischen Nadelchen, die bei 151° schmelzen und 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Für die Analyse wurde das Produkt bei 110° getrocknet.

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_{15}$. Ber. C 54.17, H 4.16.
 Gef. „ 53.92, „ 4.21.

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_9(\text{CO}.\text{CH}_3)_6$. Ber. 44.41. Gef. 44.03.

0.4706 g Sbst. in 100 ccm 25-proz. Alkohol gelöst. Drehung im 4.4-dm-Rohr bei 15° im Natriumlicht 0.92°;

$$[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -46^{\circ}.$$

d-Hexaacetyl-leukotannin.

Nach dem Abfiltrieren des *l*-Strychninsalzes wird das Filtrat im Vakuum stark eingeeengt und die Krystallmasse scharf abgesogen. Der so erhaltene Rückstand wird in Alkohol gelöst, mit Alkali in der Kälte versetzt, filtriert und nach dem Ansäuern unter stark vermindertem Druck eingedampft. Hierauf wird mit heissem Alkohol zweimal ausgezogen und die alkoholische

¹⁾ In meiner früheren Mitteilung (Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 41, 79 u. 80 [1908]) muss die Acetyl-leukotannin-Formel $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_9(\text{CO}.\text{OH})_6$ und nicht $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_9(\text{CO}.\text{CH}_3)_6$ heissen. Die Acetylwerte sind s. Z. auf $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_9(\text{CO}.\text{OH})_6$ berechnet worden.

Lösung: im Vakuum verdunstet. Die Säure lässt sich durch zweimaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser reinigen und krystallisiert aus Alkohol in kleinen Schuppen, die bei 153–154° schmelzen.

Für die Analyse wurde das *d*-Hexaacetyllenkotannin längere Zeit über Phosphorpentaoxyd getrocknet.

$C_{26}H_{24}O_{15}$. Ber. C 54.17, H 4.16.
Gef. „ 54.31, „ 4.19.

$C_{14}H_8O_9(CO.CH_3)_6$. Ber. 44.41. Gef. 44.28.

0.2122 g in 100 ccm 50-proz. Alkohol gelöst. Drehung im 4.4-dm-Rohr bei 15° im Natriumlicht 1.13°;

$$[\alpha]_D^{15} = + 121.5^\circ.$$

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Bristol, Chem. Laborat. der Universität.

Extracts from
other Journals:

Auszüge aus anderen
Zeitschriften:

Extraits
d'autres journaux:

Ueber das Tannin.

(Pharmazeutische Zentralhalle No. 48, Jahrgang XLIX.)

Nach kurzer Angabe der Hauptdaten der bisherigen Tanninforschung geht K. Feist auf seine Untersuchungen über, die er auf beim Arbeiten mit Alkaloiden gemachte Erfahrungen stützt. Die Alkaloide befinden sich unzersetzt in den Pflanzen, bei ihrer Darstellung entstehen Spaltungsprodukte, von denen sich die meisten Alkaloide infolge ihrer Kristallisationsfähigkeit leicht trennen lassen. Das Tannin ist dagegen amorph und hält alle Verunreinigungen äusserst fest. Nach Pelouze wird das Tannin bereits durch Wasser gespalten. Das Handelstannin wird noch immer nach dem von Pelouze angegebenen Verfahren dargestellt. Da hierbei auch Wasser verwendet wird, so müssen auch Spaltstücke als Verunreinigung in das Tannin gelangen. Um deren Entstehung zu vermeiden, suchte K. Feist bei der Tannindarstellung das Wasser zu vermeiden. Er arbeitete folgendermassen: Fein gepulverte und getrocknete türkische Galläpfel werden im Soxhlet'schen Apparate nach einander mit Chloroform und Benzol bis zur jedesmaligen Erschöpfung ausgezogen. Dadurch Harz, Chlorophyll und Fett entfernt. Alsdann wurde mehrere Wochen lang mit Aether ausgezogen, in den fortgesetzt kleine Mengen eines gelblichen Körpers übergingen, der beim Verdunsten des Aethers in Nadeln zurückblieb und aus Aceton und Chloroform umkristallisiert werden konnte. Am Schluss war die in Lösung gehende Menge nur noch äusserst gering und es wurde Aceton als Lösungsmittel verwendet.

Der mit Hilfe von Aether gewonnene Körper erwies sich als optisch aktiv. Sein Schmelzpunkt liegt bei 233°, wobei Zersetzung eintritt. Er ist etwa in denselben Lösungsmitteln löslich wie Tannin und gibt auch dieselben Reaktionen, nur fällt er Eiweiss und Alkaloidsalze (Chinin) nicht. Die Molekulargewichtsbestimmung, ausgeführt durch Siedepunkterhöhung in Acetonlösung, ergab die Zahl 315. Da der Körper ausgesprochenen Säurecharakter besitzt, liess sich die Molekulargrösse auch durch Titration ermitteln, wobei die Zahl 317, auf eine Karboxylgruppe berechnet, gefunden wurde. Hiernach

hätte eine Digallussäure im Sinne Schiff's vorliegen können. Um eine solche handelt es sich jedoch nicht, denn es wurde bei der Hydrolyse etwa 50% Gallussäure erhalten und ein süsser Sirup, der nach langer Zeit, mit Alkohol geschichtet, kristallisierte. Die Kristalle erwiesen sich als Glykose. Diese war allerdings nicht quantitativ zu gewinnen, da sie offenbar bei dem wiederholten Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zum Teil zersetzt wurde. Es handelt sich hier anscheinend um eine ätherartige Verbindung beider Bestandteile. Diesen Körper bezeichnete Verfasser als „Glykogallussäure“.

Die empirischen Formeln würden für die Säureform $C_{18}H_{16}O_{10}$ und für die Laktonform $C_{18}H_{14}O_9$ lauten. Die bisher ausgeführten Elementaranalysen stimmen besser mit letzterer überein. Die Gewinnung der Glykogallussäure macht grosse Schwierigkeiten, weil die geringste Verunreinigung mit Tannin ihre Kristallisation ausserordentlich erschwert. Trotzdem konnte sie auf verschiedene Weise aus Handelstannin, das aus türkischen Galläpfeln gewonnen war, erhalten werden. Aus chinesischen Galläpfeln wurde unter gleichen Bedingungen ein kristallisierter Körper erhalten, der aber noch nicht näher untersucht ist. Die bei der Glykogallussäure gesammelten Erfahrungen auf das Tannin angewendet ergaben, dass auch das mittels Aceton ausgezogene Tannin nur einen amorphen Körper mit kolloidähnlichen Eigenschaften, wie die Handelstannine ergaben. Bei der Kapillaranalyse zeigte das so gewonnene Tannin eine vollkommen einheitliche Zone, während die Handelstannine zwei, vielleicht sogar drei Zonen lieferten. Während die Molekulargrösse zu 615 gefunden wurde, schwankte die der Handelstannine zwischen 500 und 900. Das spezifische Drehungsvermögen betrug $+28.6^\circ$, die Handelstannine zeigten meist kleinere Werte.

Demnach kann gefolgert werden, dass das mit Aceton ausgezogene Tannin ziemlich einheitlich ist und die Handelstannine hauptsächlich einen Körper von der ungefähren Molekulargrösse 615 enthalten.

Des ferneren weist Verfasser nach, dass die optische Aktivität des Tanninmoleküls ebenso wie die des Moleküls der Glykogallussäure auf dem Vorhandensein von Glykose beruht.

Unter Berücksichtigung der gefundenen Molekulargrösse wäre es möglich, dass dem Tanninmolekül (aus türkischen Galläpfeln) ein Lakton der Glykogallussäure oder auch freie Glykogallussäure zu Grunde liegt, woran zwei Moleküle Gallussäure esterartig gebunden sind. Eine solche Verbindung würde die empirische Formel: $C_{27}H_{24}O_{18}$, Molekular-Gewicht 636.2 (Säureform) oder $C_{27}H_{22}O_{17}$, Molekular-Gewicht 618.2 (Laktonform) besitzen.

Pflanzenphysiologisch hält Verfasser die Glykogallussäure für das primäre Produkt, an das sekundär Gallussäure angelagert wird. F. G.

CORRECTION:

BERICHTIGUNG:

RECTIFICATION:

Erratum: In the paper of Prof. Edm. Stiasny, Collegium 410, page 184, column 7 read: „0.5 cc. $\frac{1}{2}$ N—NaOH“ instead of: 5 ccm $\frac{1}{2}$ N—NaOH.

Druckfehler: In der Arbeit von J. Georg Ritter, Collegium No. 410, muss es auf Seite 188, Zeile 2 nach der Analysen-Zusammenstellung heissen: „künstlich *unbeschwerten* Ledern“ (und nicht: künstlich über-schwerten Ledern).

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 413.

Collegium.

18. VI. 1910.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Section française de l'Association Internationale des Chimistes de l'Industrie du Cuir.

Réunion du 14. Mai 1910.

La séance est ouverte à 3 heures de l'après-midi, dans la salle du Syndicat Général des Cuirs et Peaux de France (10 rue de Lancry à Paris) sous la présidence de Mr. Louis Meunier, président.

Sont présents: M. M. Jules Prévot, vice-président, Urbain J. Thuau, secrétaire, André Gagnard, trésorier, Gustave Vaillant, G. Jossier, Colas, Dacosta, Abt, Gobley, Jules Landini, G. Landini, Rey (de la Rochette), P. de Korsak, de la Bruère, Ottenheim, Cot, Collin, Tomulesei, Ehrmann, Jouve, Duhayon.

Se sont fait excuser: M. M. Andouard, Guillard, Chevraux, Schell, Henry (de Soissons), A. Terray, Lepage, et Noyer.

Le président ouvre la discussion sur les différentes questions administratives inscrites à l'ordre du jour:

1^o Organisation du Congrès de l'A. I. C. I. C., qui doit avoir lieu en Septembre 1910, à Paris.

Le Syndicat des Fabricants d'Extraits tanniques a informé le Bureau qu'il avait l'intention d'offrir un lunch pour la réception de tous les congressistes, le Dimanche après-midi, veille de l'ouverture du Congrès. La Chambre syndicale des Négociants en Cuirs et Peaux en poils fera visiter ses locaux spéciaux, à la suite d'une des réunions du Congrès, et recevra officiellement tous les chimistes du cuir.

Le Syndicat Général des Cuirs et Peaux de France, a changé la date de son banquet annuel afin de le faire coïncider avec la clôture du Congrès de l'A. I. C. I. C.; il invitera à ce banquet tous les membres de l'Association présents, et les réunira dans un but de progrès et d'union avec les Industriels et Tanneurs français.

Mr. Thuau annonce que Mr. le Recteur de l'Université de Paris, met à la disposition de la Section Française, le grand amphithéâtre de Chimie, à la Sorbonne, pour les réunions du Congrès de l'A. I. C. I. C.; les jours offerts par l'Université de Paris sont les 19, 20, 21 et 22 Septembre prochain.

Sur la proposition du président, il est laissé toute latitude au bureau pour l'organisation du Congrès de Paris.

2^o Souscription. Quoique l'état de la caisse de la Section Française soit assez satisfaisant, le bureau a ouvert une souscription pour faire face aux nombreuses dépenses que nécessitent une réception digne de la Section Française; les adhésions à cette souscription peuvent être adressées à Mr. Meunier à

Lyon ou à Mr. Thuau à Paris. Mr. Meunier, président remercie, au nom de la Section Française les généreux donateurs ayant déjà adhéré à cette souscription.

3^e Assemblée Générale de la Section Française. Il est décidé que l'Assemblée Générale de la Section Française aura lieu, à Paris, le Dimanche 18. Septembre, veille de l'ouverture du Congrès, dans la matinée. A cette assemblée générale il sera procédé à l'élection des membres du bureau. Il est de plus décidé que le renouvellement du bureau aura lieu tous les deux ans.

4^e Commission d'analyses des tanins. A la suite du rapport de Mr. de la Bruère, président de la Commission d'analyse des tanins, Mr. le président Meunier le félicite ainsi que les autres membres de cette commission pour la précision et l'exactitude apportées dans leurs travaux et demande que cette commission continue ses intéressantes études.

5^e Commission d'analyses de cuirs. Après avoir discuté certaines irrégularités qui existent dans l'analyse du cuir, on décide de créer, au sein de la Section Française une Commission d'analyses des cuirs, les membres qui désireraient faire partie de cette Commission sont priés de s'adresser à Mr. U. J. Thuau.

A la suite de la discussion de ces différentes questions administratives, on passe à la lecture des différents travaux présentés et dont le Compte-rendu est publié à la suite du présent procès verbal.

Ces travaux étaient les suivants:

- I. Etat actuel de la théorie des émulsions, par M. L. Meunier.
- II. Etudes des propriétés émulsives des principales huiles employées en tannerie, par MM. L. Meunier et Maury.
- III. Etude sur la perméabilité des Cuirs, par MM. U. J. Thuau et P. de Korsak.
- IV. Les matières extractives à l'eau dans l'analyse des Cuirs, par MM. U. J. Thuau et O. Dacosta.
- V. Rapport sur les travaux de la Commission d'analyses tanniques de la Section française, par M. de la Bruère.

La séance est levée à 6 heures du soir.

Le Président:

L. Meunier.

Le Secrétaire:

Urbain J. Thuau.

NOTA: La date du 19. Septembre ayant été acceptée par le comité Exécutif de l'A. I. C. I. C. elle devient la date officielle d'ouverture du Congrès.

Etat actuel de l'étude des émulsions.

The present state of our knowledge of Emulsions. — Derzeitiger Stand unserer Kenntnisse über die Emulsionen.

Par M. LOUIS MEUNIER.

Reçu par la rédaction le 28. V. 1910.

Travail présenté à la Section Française de l'A. I. C. I. C.

L'étude des émulsions constitue un des chapitres de la physico-chimie qui mériterait d'être étudié avec le plus grand soin en raison de son im-

portance industrielle. Un grand nombre de fabrications ont à utiliser les émulsions, d'autres au contraire les éviteront avec le plus grand soin.

L'industrie des corps gras, de la teinture, des apprêts, de la tannerie; le dégraissage industriel, la photographie etc. etc. ont à tenir compte journellement des propriétés des émulsions, tantôt pour favoriser, tantôt pour éviter leur formation.

Emulsionner un corps solide ou liquide consiste à le diviser en particules fines ou granules au sein d'une autre masse généralement liquide et que nous désignerons sous le nom de substance intergranulaire.

L'émulsion est dite stable ou permanente lorsqu'en l'abandonnant au repos, les granules élémentaires n'éprouvent aucune tendance à se réunir les uns aux autres, à s'agglomérer, pour se séparer finalement du milieu intergranulaire sous forme de masses homogènes.

Parmi les émulsions stables les plus remarquables, on peut citer les émulsions de matières grasses du jaune d'oeuf et du lait; on peut d'ailleurs produire artificiellement des émulsions qui conservent leur stabilité pendant plusieurs années, telles sont par exemple celles que l'on obtient par agitation prolongée de la suintine avec l'eau alcaline ou bien encore les émulsions de lubrifiants que l'on rencontre parfois dans les eaux de condensation de machines à vapeur.

Lorsque la substance intergranulaire est liquide et qu'elle existe en grand excès en présence de la substance émulsionnée, il peut arriver que l'émulsion proprement dite se sépare de l'excès de liquide, soit à la surface de ce dernier, soit à sa partie inférieure, suivant que la densité de la substance émulsionnée est inférieure ou supérieure à celle de liquide intergranulaire; l'émulsion n'en persiste pas moins pour cela et les granules peuvent parfaitement rester isolés les uns des autres pendant des temps fort longs. C'est ce que l'on constate par exemple dans le cas du lait pour lequel l'émulsion proprement dite de la matière grasse se rassemble facilement à la surface en se séparant de l'excès de liquide intergranulaire.

Il résulte donc de là que l'on pourrait considérer un grand nombre de soit-disant émulsions comme représentant plutôt une dilution de l'émulsion vraie dans un excès de liquide intergranulaire. Ces émulsions vraies sont caractérisées par une viscosité bien supérieure à celle de la matière émulsionnée lorsque cette dernière est constituée par une huile.

Dimensions des particules émulsionnées dans les émulsions stables.

La première question qui se pose dans l'étude des émulsions est celle de la détermination des dimensions ou tout au moins de l'ordre de grandeur des émulsions stables.

A. Cas des corps solides. Dans le cas des corps solides émulsionnés, des études précises ont été faites récemment par M. J. Perrin (Ann. de chimie et de physique 1909 t. XVIII. sept.). Pour résoudre ce problème, M. Perrin s'est d'abord préoccupé de préparer des émulsions uniformes, c'est à dire des émulsions dans lesquelles tous les granules aient sensiblement le même rayon.

Il opéra pour cela sur des émulsions de gomme-gutte dans l'eau ou bien sur des émulsions de résine-mastic dans l'eau; ces émulsions étaient ob-

tenues en diluant dans l'eau des solutions des deux substances précédentes dans l'alcool méthylique.

Il transformait ces émulsions brutes à granules de rayons variables en émulsions uniformes à granules de même rayon en leur appliquant la méthode de la centrifugation fractionnée; cette méthode est comparable à la méthode par distillation fractionnée que l'on emploie pour séparer des liquides à point d'ébullition différents dans des mélanges complexes.

Voici la technique employée par M. Perrin: On remplit jusqu'à un repère l'éprouvette à centrifuger avec l'émulsion brute, puis on met la machine en marche à une vitesse angulaire donnée, soit 30 tours par seconde, et pendant un temps donné, une heure par exemple.

Au bout de ce temps, il se sépare un dépôt à niveau net, surmonté d'un liquide trouble; ce dépôt contient tous les grains qui sont arrivés au fond de l'éprouvette pendant la centrifugation, pressés les uns contre les autres comme les grains de sable d'un sac, mais non agglomérés les uns aux autres.

Désignons par α , le rayon que devrait avoir un grain situé à la surface du liquide au début de la centrifugation pour arriver au fond juste au moment où la centrifugation s'arrête; il est bien évident que tous les grains de la première, émulsion, de rayon supérieur à α , seront dans le dépôt; en outre, celui-ci contient des grains de rayon inférieur à α , mais qui se trouvaient dans les zones basses de l'émulsion première.

On décante le liquide surnageant le dépôt, on ajoute de l'eau distillée jusqu'au repère, on agite le tout et on centrifuge à la même vitesse angulaire (30 tours) et pendant le même temps que précédemment (une heure).

Tous les granules de rayon supérieur à α , vont encore se trouver dans le dépôt, mais celui-ci sera évidemment moins riche en granules de rayon inférieur à α .

En répétant un certain nombre de fois les mêmes opérations, il arrive un moment où, après centrifugation, le liquide surnageant le dépôt est parfaitement clair; à ce moment, le dépôt contient tous les grains de l'émulsion primitive dont le rayon dépasse α et ne contient plus que ceux-là, tous les grains plus petits sont éliminés.

On recommence alors une dernière opération sur ce sédiment-limite mais avec une durée de centrifugation un peu plus faible. Désignons par α_1 , le rayon que doit avoir un grain de la surface pour arriver au fond de l'éprouvette juste à la fin de cette centrifugation. Le liquide qui se trouve au-dessus du sédiment ne pourra contenir que des grains de rayon plus petit que α_1 ; d'après son origine, il ne peut contenir que des grains de rayon plus grand que α ; si donc α_1 est voisin de α , ce liquide est une émulsion pratiquement uniforme qu'il ne reste plus qu'à décanter.

L'émulsion uniforme étant préparée, on peut déterminer les rayons des granules par l'une des 3 méthodes suivantes:

1° Par application de la loi de Stokes, relative au mouvement d'une sphère dans un liquide visqueux. D'après cette loi, la force de frottement qui s'oppose au mouvement de la sphère est à chaque instant mesurée par la formule

$$6\pi \cdot f \cdot a \cdot v$$

dans laquelle f désigne la viscosité de liquide
 a „ le rayon de la sphère
 v „ sa vitesse.

Il résulte de là que lorsque la sphère tombe d'un mouvement uniforme sous la seule influence de la pesanteur, la force de frottement doit être égale au poids apparent de la sphère dans le fluide:

$$6 \pi \cdot f \cdot a \cdot v = \frac{4}{3} \pi \cdot a \cdot (D-d) g$$

D et d désignant les poids spécifiques de la sphère et du liquide.

Cette équation permet de calculer a après avoir mesuré la vitesse de chute v . Pour cela, on remplit d'émulsion un tube capillaire sur une hauteur de quelques centimètres, on le scelle aux deux bouts et on l'installe verticalement dans un thermostat; on voit l'émulsion quitter progressivement les couches supérieures du liquide, le liquide se clarifie à sa partie supérieure et l'épaisseur de la zone clarifiée divisée par le temps écoulé depuis que l'émulsion a été abandonnée à elle-même donnera la vitesse v .

Il est bien évident que l'on détermine d'autre part la viscosité f du liquide intergranulaire à la température de l'expérience qui est celle du thermostat.

2° La 2^{ème} méthode consiste à déterminer combien il y a de grains, aussitôt après l'agitation, dans un volume connu d'émulsion titrée. Connaissant la densité des grains, il est facile d'en déduire le rayon.

Pour effectuer la numération des grains, on fait une préparation microscopique de l'émulsion entre deux lamelles dont on connaît la distance, la lamelle porte-objet porte gravée des cellules à numération constituées par des carrés de 50μ de côté. Si on opère avec la gomme-gutte, en présence d'un peu d'acide chlorhydrique, tous les grains de l'émulsion viennent, au bout d'un certain temps, se coller soit sur la lamelle porte-objet, soit sur la lamelle couvre-objet; on adapte alors une chambre claire au microscope et, mettant au point sur le fond de la préparation, on dessine le contour qui correspond à l'un des carrés gravés sur le porte-objet, on y marque d'un point l'image de chacun des grains collés à l'intérieur de ce carré; puis, relevant le microscope jusqu'à ce que l'on voit nettement les grains collés à la face supérieure, on marque de même leurs images qui se trouvent à l'intérieur du même contour et qui proviennent par conséquent du prisme droit d'émulsion considéré (prisme droit dont la base est un carré de 50μ de côté et dont la hauteur correspond à la distance connue des deux lamelles).

On peut ensuite compter à loisir les points du dessin obtenu dont le nombre est égal au nombre de grains cherché. On recommence le même travail sur une autre région de la préparation et ainsi de suite jusqu'à ce que l'on arrive à une valeur moyenne bien établie. Pour déterminer la densité des grains de gomme-gutte ou de mastic, on dessèche un poids donné d'émulsion, jusqu'à ce qu'il soit constant, à l'étuve à 130° . Le résidu devient visqueux et se prend par refroidissement en un verre transparent dont il est facile alors de déterminer la densité par les méthodes usuelles.

3° Il arrive souvent dans les préparations précédentes que les granules se disposent en bâtonnets rectilignes comprenant 3, 4 ou 5 unités. La longueur de ces bâtonnets se mesure aisément à la chambre claire ou sur une épreuve photographique, alors que le diamètre d'un seul grain ne pourrait l'être que

très grossièrement. Connaissant le nombre de granules constituant le bâtonnet mesuré on en déduit ainsi par une méthode facile le diamètre cherché.

Voici les chiffres qui ont été obtenus par M. J. Perrin par l'application de ces trois méthodes (rayons en centièmes de microns)

	1ère méthode (methode de Stokes)	2ème méthode (méthode par dénom- brement)	3ème méthode (files de grains)
Emulsion de mastic	52	—	54
Emulsions de gomme-gutte . . }	49	—	50
	45	46	45,5
	29	30	30
	21,3	21,2	—
	15	14	—

Les rayons des granules, même dans les émulsions les plus stables varient avec le temps par la juxtaposition d'abord, puis l'agglomération intime et la fusion en un seul granule de deux ou plusieurs éléments de l'émulsion primitive. Considérons par exemple, les émulsions de bromure d'argent dans la gélatine; celles qui sont préparées de premier jet contiennent des grains mesurant 8μ ; elles sont très peu sensibles. Si on les abandonne à elles-mêmes, les grains grossissent progressivement et l'émulsion devient sensible pour un diamètre de 30μ . Si on poursuit davantage on peut arriver à rendre les granules visibles à l'œil nu.

Le grossissement des granules se produit d'ailleurs sous d'autres influences que celle du temps; dans le cas des émulsions de bromure d'argent dans la gélatine, l'action de la chaleur ou celle des alcalis peuvent produire le même effet.

B. Cas des corps liquides. Dans le cas des corps liquides et en particulier, dans le cas des émulsions grasses ou d'huiles fossiles, on peut utiliser, pour déterminer les dimensions des granules, les ultra-filtres de Bechold (Kolloidzeitung II, 1 et 2).

Ces filtres de Bechold sont obtenues en imprégnant une feuille de papier-filtré d'une solution colloïdale de collodion dans l'acide acétique ou de gélatine dans l'eau tiède; en précipitant ensuite le colloïde par l'eau s'il s'agit du collodion ou par le formol s'il s'agit de la gélatine, on obtient des filtres qui sont conservés sous l'eau et qui sont susceptibles d'être utilisés sous pression. Bechold détermina ensuite les dimensions des pores de ces ultrafiltres (Zeitschr. physik.-chem. 64/3) par l'une des deux méthodes suivantes

- 1° En se basant sur la quantité d'eau qui traversait le filtre sous une pression donnée et dans un temps donné;
- 2° en déterminant expérimentalement la pression nécessaire pour faire traverser le filtre humide par de l'air.

D'après ces déterminations, il trouva, par exemple, que les pores des filtres obtenues avec des solutions des collodion à $2\frac{1}{2}\%$ avaient des diamètres variant

de 170 à 930 μ , tandis que dans le cas des solutions de collodion à 5 % on obtenait des filtres dont les pores ne mesuraient que de 21 à 74 μ .

Dès lors, supposons que nous prenions l'émulsion remarquablement stable que forment parfois les lubrifiants dans les eaux de condensation, en les soumettant à l'action des ultra-filtres ci-dessus, Hatschek (Journ. Soc. chem. Ind. XXIX, 1910 p. 127) constata qu'en opérant à une pression convenable, les particules d'huile de l'émulsion sont toujours retenus par le filtre s'il est préparé avec une solution de collodion à 5 % et qu'il en est ainsi jusqu'aux filtres préparés avec des solutions de collodion à 2 1/2 %. Pour des collodions plus dilués, les globules d'huile traversent les filtres.

On en conclut que les dimensions des granules de l'émulsion correspondent sensiblement à celles des pores du filtre à 2 1/2 % de collodion, soit 170 à 930 μ , en admettant que les granules ne soient pas déformés et étirés sous l'influence de la pression, pendant leur passage à travers les ultra-filtres.

Par la même méthode, Hatschek trouva qu'en étendant d'eau une solution d'huile dans l'acétone, ou, en préparant une émulsion de suintine dans l'eau par agitation, on arrivait à obtenir des granules dont le diamètre est inférieur au micron.

D'autres déterminations faites par Lewis (Kolloid-Zeitung IV, 4 et V, 2) ont porté sur des émulsions stables de matières grasses obtenues par agitation prolongée avec l'eau ou par chauffage prolongé avec l'eau en réfrigérant ascendant ou, enfin, par dilution avec l'eau d'une solution alcoolique de matière grasse.

D'après Lewis les diamètres des granules pouvaient ne pas dépasser 0,4 μ .

Comparaison des émulsions et des colloïdes.

D'après les chiffres donnés précédemment, il résulte que les granules élémentaires des émulsions les plus stables et les plus ténues, sont toujours bien supérieures à celles de micelles constituant les granules solides des colloïdes, mais cependant les chiffres ne présentent pas des écarts qui permettent de les classer dans des ordres de grandeur différentes, autrement dit, ce sont des infiniments petits de même ordre.

C'est ainsi, par exemple, que si l'on émulsionne de la suintine avec une solution de savon et qu'on filtre avec un ultra-filtre préparé avec du collodion à 5 %, le filtre retient à la fois les granules de l'émulsion et les micelles du colloïde (savon).

Il est probable qu'il existe une gradation régulière dans les dimensions des micelles permettant aux plus grosses d'entre elles d'atteindre les dimensions des plus petits granules d'émulsions et il semble, au premier abord, qu'il n'y ait pas de ligne de démarcation nette entre les colloïdes grossiers et les émulsions fines.

Un certain nombre de faits sont en faveur de cette hypothèse:

En premier lieu, les granules des émulsions sont soumis au mouvement Brownien, de même que les micelles de colloïdes, autrement dit, si l'on examine au microscope un granule de colloïde ou d'émulsion on constate qu'au lieu de prendre, selon sa densité, un mouvement régulier de chute ou d'ascension, il se trouve au contraire animé d'un mouvement parfaitement irrégulier. Il va et vient, s'arrête, repart, descend, remonte encore, sans tendre

aucunement vers l'immobilité. Les remarquables travaux de M. Gouy (Journ. Phys. 2e. série, t. VII p. 561) établirent que l'hypothèse la plus vraisemblable pour expliquer le mouvement Brownien consistait à admettre qu'il était dû à l'agitation moléculaire du liquide baignant la particule élémentaire de colloïde ou d'émulsion et il semble même, à la réflexion, que le seul examen du mouvement Brownien puisse suffire à suggérer que les fluides sont formés de molécules élastiques animées d'un mouvement éternel (hypothèse moléculaire cinétique). Ce sont donc les mouvements incessants des molécules du liquide, qui, heurtant sans cesse les particules élémentaires observées, sans que leurs chocs s'équilibrent exactement, promènent irrégulièrement ces particules au sein du liquide.

En second lieu, les granules des émulsions subissent les phénomènes de transport électrique; autrement dit, si l'on fait passer un courant électrique dans une émulsion, les particules sont repoussées par l'un des pôles ou attirées par l'autre; en général elles se coagulent autour de ce dernier, de la même manière que les micelles d'un colloïde. On peut donc dire que les granules de l'émulsion, de même que les micelles, possèdent une charge électrique définie comme quantité et comme signe. (Lewis, Kolloidzeitung IV, 4 et V, 2).

Le transport électrique des micelles et des granules n'est d'ailleurs qu'un cas particulier du phénomène de transport électrique des poussières fines en suspension dans un liquide, phénomène découvert par Faraday et étudié depuis complètement par Quincke (Poggend. Annal. 113, 565, 1861) dont voici les principales conclusions:

Un grain d'une substance quelconque, solide, liquide ou gazeuse, assez fin pour rester en suspension dans un liquide, se meut dans ce liquide quand on y fait passer un courant. Pour une même substance et un même liquide, le sens du déplacement est indépendant de la grosseur et de la forme du grain: pour le même grain et le même liquide, la vitesse du mouvement est proportionnelle à l'intensité du courant. Lorsque la particule est chargée négativement, elle se meut vers l'anode, si elle est chargée positivement, elle se meut vers la cathode.

Bien que le mouvement Brownien et les phénomènes de transport électriques créent une certaine analogie entre la forme émulsion et la forme colloïde, il existe cependant quelques caractères différentiels, parmi lesquels il convient de citer: 1° l'absence de la forme gel dans les émulsions, 2° le peu de sensibilité des émulsions, à l'action des électrolytes, ces derniers agissant purement et simplement sur le corps émulsionné en tant qu'électrolytes et non pas, par exemple, comme agents de coagulation d'un colloïde dont la présence permet la formation de l'émulsion. Nous reviendrons d'ailleurs sur cette question ultérieurement. 3° Les émulsions peuvent être à granules solides ou liquides tandis que l'on ne peut concevoir les micelles que comme des corps solides.

Nota. — Dans une communication prochaine, faite en collaboration avec M. Maury, j'étudierai la formation et les propriétés des émulsions d'huiles employées en tannerie d'après nos déterminations personnelles et nous en déduirons un certain nombre de considérations d'ordre pratique.

No. 414.

Collegium.

25. VI. 1910.

Etude sur l'Imperméabilité des Cuirs.

On the penetration of water through leather. — Untersuchung über die Wasserdurchlässigkeit der Leder.

Par URBAIN J. THUAU et PIERRE DE KORSAK.

(Présentée à la Section française de l'A. I. C. I. C. le 14 mai 1910.)

Un des points essentiels de la qualité d'un cuir à semelle étant son imperméabilité, on pourrait à juste titre s'étonner de ce fait que les différentes analyses occasionnées par la réception des cuirs, ne mentionnent aucune indication sur ce point.

Il y a certes là une lacune et cette lacune provient principalement de l'absence de méthode officielle pour calculer cette perméabilité. Aussi avons nous tenté une série d'expériences sur des cuirs de fabrications différentes afin de nous rendre compte de la façon dont chacun se comportait vis-à-vis de l'eau.

Mais comment étudier la perméabilité des cuirs? C'est là, croyons-nous, que se trouve le point délicat et tous nos efforts ont été dirigés dans ce sens: trouver une méthode rapide et facile pour comparer la perméabilité des cuirs. Nous savons fort bien que bien des essais ont été faits jusqu'ici dans ce but et que les résultats n'ont pas donné ce que l'on attendait d'eux. Aussi jusqu'à présent se borne-t-on à l'étude des matières extractives à l'eau pour se donner une idée sur la perméabilité des cuirs étudiés. Or, il résulte de nos expériences que l'on commet là souvent une grave erreur et que des cuirs donnant une assez forte proportion de matières lavables à l'eau peuvent fort bien avoir un degré d'imperméabilité beaucoup plus grand que d'autres cuirs donnant une quantité beaucoup plus faible de matières extractives à l'eau en opérant suivant les méthodes officielles actuelles. A cet effet nous pouvons citer un exemple: il est, en effet, reconnu qu'un cuir que l'on a laissé séjourner assez longtemps en repos dans un jus tannique concentré, acquiert une fermeté beaucoup plus grande et en même temps une imperméabilité beaucoup plus complète; or, ce cuir perd par lavage à l'eau une quantité plus forte d'extractif que le même cuir n'ayant pas subi cette opération. Les deux faits peuvent sembler au premier abord en contradiction, mais la pratique et l'expérience nous ont montré que cette contradiction n'était qu'apparente et que l'imperméabilité d'un cuir et sa teneur en matières lavables à l'eau pouvaient fort bien être en désaccord; il serait donc intéressant de pouvoir établir officiellement une méthode pour cette détermination. Cette étude est liée à un nombre considérable de facteurs, tels que la partie prélevée dans le cuir, l'épaisseur du cuir, le sexe de l'animal, etc., etc., et enfin les conditions dans lesquelles se font les essais. Aussi ne faut-il chercher là qu'une méthode

de comparaison dont différents points pourraient être fixés d'une façon rigoureuse.

Les méthodes essayées jusqu'à présent se basaient généralement sur la quantité d'eau absorbée par un cuir dans des conditions données, cette quantité d'eau absorbée pouvant être calculée par l'augmentation de poids du cuir essayé. Mais il est évident que, même en opérant dans des conditions aussi identiques que possible, les cuirs donnant une quantité considérable de matières lavables à l'eau doivent se comporter autrement que ceux qui résistent mieux au lavage; pendant ce séjour dans l'eau, les cuirs vont, en effet, abandonner une partie de leur matière lavable qui va se diluer dans l'excès d'eau, donnant ainsi une diminution de poids du cuir; cette diminution de poids serait à déduire de l'augmentation de poids due à l'absorption d'eau. On pourrait croire que cela n'est rien puisque les matières lavables sont déterminées au préalable suivant une méthode officielle, mais les conditions de l'opération sont trop différentes pour que les résultats puissent être pris en considération. Il resterait donc un moyen, c'est de doser les matières solubles totales dans l'eau ayant servi à l'opération. Mais cela rendrait cette méthode trop compliquée et lui ôte par là toute chance de succès. Nous ne passerons pas en revue toutes les causes d'erreur qui seraient apportées par une opération semblable et nous allons nous borner à exposer la méthode que nous avons employée pour l'étude que nous avons faite.

Notre méthode consiste principalement en l'emploi du vide pour faire pénétrer l'eau à travers le cuir étudié. L'appareil que nous avons employé est des plus simples; il est composé d'une cloche renversée ou d'un simple entonnoir dont l'extrémité supérieure est reliée à une trompe à faire le vide, celle que nous employons pour la filtration des solutions tanniques. Le vide était noté pendant chaque opération au moyen d'un manomètre à air libre pour basse pression. Le cuir est alors placé dans une cuve à eau sur un triangle de façon à laisser une couche de liquide entre lui et le fond de la cuve et est soumis à l'action du vide qui attire l'eau que l'on recueille dans la cloche. Cette méthode devant être avant tout comparative, nous nous sommes attachés à faire toutes les déterminations dans des conditions identiques. Nous avons donc jaugé notre cloche pour une capacité de 10 centimètres cubes et nous avons noté exactement le temps que nous mettions à tirer 10 cm. d'eau à travers les différents cuirs essayés. Nous avons également noté l'épaisseur des cuirs ainsi que le vide pour chaque opération. Une des causes d'erreur de cette détermination était la grandeur du cuir submergé et nous l'avons facilement écartée de la façon suivante: Nos échantillons de cuir ayant été découpés sensiblement de même grandeur, nous avons tracé sur fleur un cercle de surface connue, légèrement supérieure à celle de la base de notre cloche. Nous avons alors trempé le cuir dans la paraffine fondue en réservant seulement la partie intérieure du cercle. La partie paraffinée fut ensuite recouverte de plusieurs couches de vernis au collodion, ce qui assurait l'imperméabilité la plus complète du cuir. Ces différents préparatifs étant terminés, nous avons commencé nos déterminations. Le premier point était d'obtenir l'adhérence parfaite de notre cloche sur l'échantillon de cuir, ce que l'on obtenait facilement en appliquant fortement la cloche munie de suif sur la fleur légèrement humectée d'eau. L'adhérence obtenue, nous poussions le vide jusqu'à

environ 45 ccm. de mercure et c'est seulement à ce moment que nous plongeons le tout dans notre cuve à eau dont l'eau était changée pour chaque opération. Les 10 ccm. cubes étant réparés sur notre cloche par un trait d'affleurement, il était alors très simple de noter le temps exact que l'on avait mis à tirer ces 10 ccm. cubes d'eau. La surface d'action et l'épaisseur étant connues et constantes, on pouvait déduire les différents calculs que nous avons faits.

Voici, parmi les chiffres que nous avons trouvés, ceux des différentes catégories de cuir :

1° Cuir rapide fabriqué en laboratoire. Epaisseur 2,7 mm. :

Passage en 30" sous un vide de 52 ccm. de mercure. Ce qui fait 1,600 ccm. d'eau à la minute par centimètre carré, ou mieux 5,924 ccm. d'eau par centimètre cube de cuir à la minute.

2° Cuir mixte du Centre tanné à faible rendement. Epaisseur 4,1 mm. :

Passage en 3'30" sous un vide de 53,2 ccm., ce qui fait 0,229 centimètre cube d'eau par centimètre carré de cuir à la minute, ou mieux 0,571 ccm. d'eau par centimètre cube de cuir à la minute.

3° Cuir mixte de Bretagne. Epaisseur 2,0 mm. :

Passage en 4'30" sous un vide de 54,4 ccm., ce qui fait 0,177 ccm. d'eau par centimètre carré de cuir à la minute, ou 0,888 ccm. d'eau par centimètre cube de cuir à la minute.

4° Cuir mixte de Bretagne. Même échantillon, partie cornée :

Passage en 31' sous un vide de 55,4 ccm., ce qui fait 0,026 ccm. d'eau par centimètre carré de cuir à la minute, ou 0,129 ccm. d'eau par centimètre cube de cuir à la minute.

Cette partie de cuir insuffisamment tannée est donc beaucoup plus résistante à l'eau.

5° Cuir lissé mixte, fabrication du nord. Epaisseur 5,5 mm. :

Passage en 28' sous un vide de 59,6 ccm., ce qui fait 0,028 ccm. d'eau par centimètre carré de cuir à la minute, ou 0,052 ccm. d'eau par centimètre cube de cuir à la minute.

6° Cuir rapide. Epaisseur 3,5 mm. :

Passage en 2' sous vide de 50 ccm., ce qui fait 0,400 ccm. d'eau par centimètre carré du cuir à la minute, ou 0,142 ccm. d'eau par centimètre cube de cuir à la minute.

7° Même cuir rapide que précédemment, puis couché 4 mois en fosse. Epaisseur 3,0 mm. :

Passage en 29' sous un vide de 51 ccm., ce qui fait 0,027 ccm. d'eau par centimètre carré de cuir, ou 0,092 ccm. d'eau par centimètre cube de cuir à la minute.

8° Cuir extra-rapide, tanné sans basserie. Epaisseur 3,4 mm. :

Passage en 30" sous un vide de 51 ccm., ce qui fait 1,600 ccm. d'eau par centimètre carré de cuir à la minute, ou 4,704 ccm. d'eau par centimètre cube de cuir à la minute.

9° Cuir rapide séché en croûte puis retanné. Epaisseur 5,7 mm.:

Passage en 13' sous un vide de 52 ccm., ce qui fait 0,061 ccm. d'eau par centimètre carré de cuir à la minute, ou 0,109 ccm. d'eau par centimètre cube de cuir à la minute.

10° Cuir moitié quebracho et moitié chêne en jus très concentré avec fosse. Epaisseur 4,5 mm.:

Passage en 18' sous un vide de 51 ccm., ce qui fait 0,044 ccm. d'eau par centimètre carré de cuir à la minute, ou 0,098 ccm. d'eau par centimètre cube de cuir à la minute.

11° Cuir à l'extrait de chêne en jus très concentré avec fosse. Epaisseur 4,5 mm.:

Passage en 2 h. 27' sous un vide de 53 ccm., ce qui fait 0,005 ccm. d'eau par centimètre carré de cuir à la minute, ou 0,012 ccm. d'eau par centimètre cube de cuir à la minute.

Il est à noter que ce cuir était d'une fermeté très grande, provenant d'un battage spécial.

12° Cuir de bœuf en fosse. Epaisseur 7,8 mm.:

Passage en 2 h. 23' sous un vide de 55 ccm., ce qui fait 0,005 ccm. d'eau par centimètre carré de cuir à la minute, ou 0,007 ccm. d'eau par centimètre cube de cuir à la minute etc., etc.

Pour tous ces essais, les cuirs avaient été remis en croûte et séchés à nouveau dans des conditions semblables.

De ces différents chiffres, on peut tirer quelques observations telles que celle-ci: Pour un cuir rapide, le passage avait mis 2'. Pour ce même cuir rapide, mais retanné, le passage avait mis 13', ce qui fait respectivement 1,142 ccm. d'eau par centimètre cube de cuir à la minute et 0,109 ccm. d'eau après retannage et sous un vide plus fort de 2 ccm., et cependant ce cuir retanné, avait une teneur, en matières lavables à l'eau, double de celle du cuir rapide avant retannage.

Pour ce même cuir rapide, avec séjour de 4 mois en fosse, le passage a demandé 29' au lieu de 2'.

Cette étude n'étant qu'un aperçu d'un travail beaucoup plus complet, nous ne voulons pas tirer de conclusions plus affirmatives et notre seul but était d'attirer l'attention sur ce point intéressant pour juger de la qualité d'un cuir.

L'analyse des cuirs, telle quelle est actuellement, n'est peut-être pas suffisante pour juger des qualités d'un cuir; nous allons, de notre côté, continuer à étudier la perméabilité de tous les cuirs que nous pourrions avoir en utilisant la méthode que nous venons de décrire. Si la section Française venait à créer dans son sein une commission d'analyse des cuirs, nous demandons que cette commission étudie notre méthode comparative,

The complete Analysis of Leather.¹⁾

A Common Mistake in the Determination of the Degree of Tannage.

Die vollständige Lederanalyse. Ein allgemeiner Fehler bei der Bestimmung der „Durchgerbungszahl“. — L'analyse du cuir complète. Une faute généralement commise dans le dosage de l'indice de tannage.

By Dr. J. GORDON PARKER and M. PAUL.

Contribution from the Leathersellers' Company Technical College, London, S. E.

Much information valuable to the practical tanner can be obtained from a full and detailed analysis of vegetable tanned leathers, and the method devised by von Schroeder and published in 1898 (after his death) by Bartel²⁾ is universally used by chemists. The method is so well known that only a brief summary is necessary. The leather to be analysed is cut into thin shavings or powdered by means of a rasping machine. From one portion the actual moisture and the mineral ash are determined. Another portion is extracted with petroleum ether for the estimation of the percentage of oil, after which the water-soluble matter, including the uncombined tannins, are washed out by percolation with warm water; finally, the percentage of nitrogen is determined on a third sample by Kjeldahl's method, from which is calculated the percentage of hide substance present in the leather. These various figures can be obtained with great accuracy.

Assuming that a sample of leather gives the following results: Moisture, 16.5 %; mineral ash, 0.95; fat, 1.00; soluble matter, 18.6; hide substance, 36.6. Von Schroeder calculates in the following manner, admitting as leather substance everything contained in the leather excepting moisture, ash, fat, and soluble matters, i. e., the amount of pure leather is found by subtracting the total of the previous figures from 100. In the above sample the total of moisture, ash, fat, and soluble matter is 37.05; the leather substance would, therefore, be $100 - 37.05 = 62.95$. As the hide substance has already been ascertained, the tannin combined can be ascertained by difference, and would be, in this case, 26.35 %. The ratio $\frac{\text{tannin combined}}{\text{hide substance}} = \frac{26.35}{36.6} = 71.9 \%$ is called by von Schroeder the „Durchgerbungszahl“, or „degree of tannage“. The knowledge of this ratio is of great value as a means of ascertaining the quality of the leather, but obviously this number alone is of no great value for ascertaining the commercial value of a sample of leather unless the physical properties of the leather, such as penetration of water, tensile strength, flexibility of grain, etc., are also obtained; however, it indicates the „degree of tannage“, and to the currier or dresser of leather, whether the leather is likely to be capable of good yield in dressing, the possibility of retannage, and also whether the tanning process has been more or less rational.

¹⁾ Reprint, kindly sent by the authors, from the Journal of the Society of Chemical Industry, March 31, 1910. No. 6, Vol. XXIX.

²⁾ Bartel, Ding. Polyt. J., 1898, 305, p. 65; J. Soc. Chem. Ind. 1898, 17, 164—166.

The appearance of a section of the leather shows the penetration of the tannin; if, however, a section of leather shows an apparently complete penetration, and at the same time gives a low tanning figure, it can generally be concluded that the tannage has been hastened by some mechanical means, such as drumming or similar accelerating process, and indicates that the fibres of the leather have simply been coloured, and that the tannin has not completely penetrated and united with the fibres of the hide. The importance of this tanning factor is therefore admitted, and its determination for commercial purposes has become general.

The object of this paper is to draw attention to an error in von Schroeder's method of calculating this figure. The error is contained both in his first paper, published before his death, and in his posthumous papers, published by his colleague, Bartel.¹⁾ We cannot find that this error has been noted, except by Procter;²⁾ other publications and books dealing with the analysis of leather, simply quote the method, giving the details of how the analysis should be carried out, without indicating the error to which we refer. This is not on the whole surprising, as since this work was done by von Schroeder, practically no investigations of this nature have been published, with the one exception of Ronchèse's work,³⁾ in which he describes his method for the determination of nitrogenous substances by direct titration in the presence of formaldehyde, instead of by distilling of the nitrogen as ammonia.

The error occurs in the calculation in the following manner: The mineral ash is determined by incinerating a portion of the original leather. This gives the total amount of ashes from mineral matter, insoluble and soluble, including lime, magnesia, alumina, iron, silica, and salts of potassium and sodium. In the extraction of the water-soluble matter, some of this mineral matter, i. e., the soluble portion, including calcium, sodium, potassium, and magnesium salts of inorganic and organic acids, is washed out and calculated as water-soluble matter, existing generally as anhydrous mineral salts and also occasionally as salts containing some water of crystallisation. Thus, part of what has been accounted for in the mineral ash is also reckoned in with the soluble matter. Now, in the calculation of the leather substance the sum of the four percentages, moisture, fat, mineral ash, and soluble matter, is subtracted from 100. Therefore that portion of ash derived from mineral matter soluble in water has been subtracted twice, and the percentage of leather substance is too low by this amount. By incinerating the dry leather, after extraction of the water soluble matter, the amount of ash derived from the insoluble mineral matter is obtained and by incinerating the water soluble matter the amount of ash derived from soluble mineral matter is obtained.

In the case of the analysis referred to above, the ash consists as follows:

Ash from soluble mineral matters	0.82%
Ash from insoluble mineral matters	0.13%
	0.95%

¹⁾ Ding. Polyt. Journal, 1897, No. 305, pages 65, etc.

²⁾ Leather Industries Laboratory Book, page 356.

³⁾ Bull. Soc. Chim. 1909.

Consequently, von Schroeder's calculation of the percentage of leather is too low by 0,82%. This alters the „degree of tannage“ from 71.9 to 74%, a difference of 2.1%.

In the leather, there only exists after washing, in addition to the leather substance itself, the insoluble mineral matters; therefore, by burning the leather residue after the extraction with water, the amount of ash derived from this insoluble matter is obtained. It is almost correct to calculate the pure leather substance as equal to the dry leather residue, *minus* the insoluble ash. As a matter of fact, the actual amount of insoluble mineral matters in the dry leather residue is slightly higher than the amount of insoluble ash obtained by incineration, because by incineration, the calcium carbonate and other salts are partially decomposed, but this error is very small; for example, the error on the sample in question containing 0.13% of insoluble ash is only 0.02 to 0.04%. This error is magnified when the mineral ash is calculated on a sample of the original material, not only because the amount is greater, but also because greater dissociation occurs in the soluble mineral matters, e. g., Epsom salts, or other easily dissociated salts. Moreover, the amount of ashes obtained is very variable with the temperature of incineration depending upon whether an ordinary Bunsen flame or muffle furnace or a blow pipe is used.

It is therefore incorrect to estimate the amount of leather substance as the difference between 100 and the sum of four factors including the mineral ash. For this reason, and also because the ash derived from soluble mineral matter is deducted twice in the above method of calculating the leather substance, we prefer to determine the amount of the leather substance, for the calculation of such an important factor as the „tanning figure“, by weighing the dry leather residue, after extraction of the soluble matter, and subtracting from this weight the weight of ash derived from the insoluble mineral matters. This obviates the unsatisfactory method of determining it by the difference between 100 and the sum of four separate factors.

The amount of water included as mineral matter in the water soluble does not affect the result, because the water of crystallisation is included as moisture, and the water of constitution is the same in the original leather after drying, as in the dry soluble matter, since the drying is done at the same temperature.

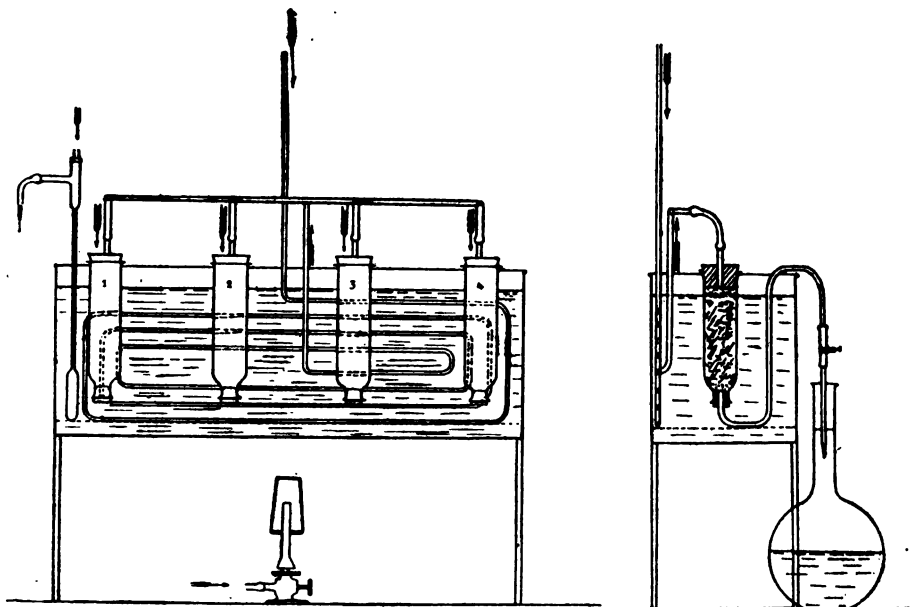
From the above reasoning it is clear that all the figures published by von Schroeder are too low by the amount of mineral ash derived from the soluble matter. Curiously enough, he has estimated this ash from soluble matter, and given it in a separate column.

We have, therefore, repeated his calculations, making the necessary correction, and find that the „degree of tannage“ is higher by 0.5% to 2.4%. It may be suggested that the error is so small that the correction makes a difference which in practical work could be neglected; as in the leathers analysed by von Schroeder the percentage of mineral ash is small, averaging 0.74. This argument would have held good for the tannage of 20 years ago, but under modern conditions the method of tanning leather has undergone a great change, and whereas the average mineral ash of a leather generally did not exceed 1/2%, nowadays, with the use of extracts, chemically decolourised and

bleached by aid of bisulphites and other salts, the mineral ash of which extracts varies from 1.5 to 4%, and in isolated cases, even 6%, the percentage of ash in the leather tanned by these agents may rise considerably above $\frac{1}{2}$ %. Evidently it is impossible to say that leather tanned with these extracts, and containing 1.4–1.6, or even 2% of ash, is adulterated, and the error which in von Schroeder's tables does not exceed 1% is multiplied six or seven times if a modern leather be worked out under the same conditions.

To illustrate this, we have analysed a number of leathers typical of the various tannages produced at the present time; in these tables, we indicate the tanning figure according to von Schroeder's method of calculation; and in the corresponding column the exact figure obtained by weighing the dry leather residue after the soluble matter has been washed out and deducting from this the quantity of insoluble ash, for estimating the amount of the pure dry leather; in this manner it is possible to check one's results so that they agree within 0.1%. Where the duplicates differ from 100 by more than plus or minus 0.1 it proves an error in one of the other three determinations, either in the moisture, fat, or dry soluble matter, or it may be the use of too high a temperature in the drying of the residue, indicating the presence of catechol-tans which are liable to split up giving off water of combination.

We also venture to point out another matter in connection with this analysis. We consider that it is absolutely necessary in estimating such an important factor as the leather substance that the weight of the resulting dry leather should be ascertained after washing directly; but in order to carry this out, it necessitates a departure from von Schroeder's method, as his extractor or percolator can no longer be used. The use of Procter's extractor is also unsuitable. The authors have, therefore, devised an apparatus which enables this to be easily carried out. The apparatus consists of a water bath fitted with a thermo-regulator. The weighed quantity of leather is placed in an inverted Procter's filter bell or small glass vessel. The ends of the filter bell are plugged with cotton wool, which must be previously tanned and washed, or glass wool may be used. The filter bell is then connected by a serpentine glass tube, which passes three or four times immersed in the water bath, with a reservoir filled with distilled water. The flow of water can be regulated by a small clamp. As the cold water comes down from the reservoir it must pass four times the length of the water bath before coming in contact with the leather; it thus reaches the temperature of the water bath before it reaches the leather. The first portion of the liquor which comes over contains most of the tannin matters, sugars, and those mineral matters which diffuse easily, the more difficultly soluble tannins coming afterwards gradually. It is well known that, theoretically, one can continue washing leather for ever, as a certain amount of decomposition is always taking place, but practically, we have found that by extracting 20 grams of leather with a litre of water at a temperature of 55 to 60° C., for 24 hours, the last portion of the water which percolates through gives no precipitate with a solution of gelatin and salt, and only the faintest colouration with iron. With the apparatus here described, it is perfectly safe to leave this going over night; the reservoir, however, must contain slightly less than the requisite quantity of water so that the final percolation may be finished under observation



the following morning. We find that a safe temperature for an extraction of leather is from 50 to 55° C., but if the leather be well tanned, the temperature may be raised to 60° C.; but a temperature of 65° C. must never be exceeded. With under-tanned leather or leather tanned in a drum, by which process the combination of leather and hide fibre is not complete, the temperature must not exceed 55° C. If, after commencing the extraction of a sample of leather at 60° , a precipitate is obtained in the percolate instead of a clear solution, it indicates under-tanned leather, and a fresh sample must then be taken and the temperature reduced. Realising that owing to dissociation of hide substance and tannin, absolutely exact figures can never be obtained, we therefore suggest that for all practical purposes comparable figures can be obtained by following the above method, viz., 20 grams of leather, one litre of water, extraction 24 hours at a regular temperature of 55° C. It will then be found that in the last portion of the percolate, less than one part in 10,000 of tannin is present.

In the first of the following tables are cases of pure vegetable tanned leathers, in the tannage of which little or no extract has been used. In the second table, the leathers have been tanned with a mixture of various tanning materials from different countries, together with extracts in varying quantities. In the third table, various samples of commercial adulterated leather, at present on the market, are dealt with. It will be noticed that all of these are adulterated with different common adulterants. As will be seen by glancing at table I., the difference in results by the two methods of calculation, von Schroeder's and this modified one, is comparatively small, but for the other leathers, the error is enormous, and from this it will be seen that chemists reporting the „degree of tannage“ to their clients by von Schroeder's formula,

Complete Analysis of Leathers.
Comparison between Von Schroeder's Calculation and Exact Method.

TABLE I.

Tanned leathers without extract.

Class of Leather.	Moisture.	Ashes.		Fat.	Sol. matter.	Pure leather subst.	Total.	Leather substance		Degree of tannage T.C. % H.S.	Difference.	
		Total.	From insol. mineral matter.					Hide subst.	Tannin comb.			
1. English Sole	S	17.08	0.59	0.29	0.84	20.0	61.49	100.0	35.37	26.12	73.8	0.8
2. English Sole	S	17.08	0.72	0.92	0.84	20.0	61.77	99.98	35.37	26.40	74.6	
3. Pure Hemlock, U.S.A.	S	16.8	0.74	0.21	0.92	18.4	63.16	100.0	34.9	28.26	80.9	1.3
4. Venezuela Sole	S	17.06	0.63	0.27	0.89	17.4	63.91	100.0	38.50	25.41	66.0	1.0
5. Californian Oak	S	18.02	0.81	0.11	0.38	5.45	75.52	100.0	48.05	27.47	57.1	1.2
6. West of England	S	16.72	0.86	0.19	1.05	16.50	64.92	100.0	33.3	31.62	58.3	1.9
7. Oak Sole	S	17.22	0.46	0.12	1.09	20.20	60.63	100.0	35.0	26.63	73.2	2.0
8. Oak Sole	S	17.31	0.46	0.05	0.73	19.70	61.32	99.95	35.0	26.32	75.2	
9. French pure Oak	S	17.51	0.48	0.09	0.91	19.05	62.20	99.99	36.4	25.8	69.7	1.1
10. French pure Oak	S	18.08	0.76	0.07	0.11	7.28	73.77	100.0	36.9	25.15	68.1	1.3
11. Canadian Hemlock	S	18.6	0.58	0.04	0.42	7.04	74.33	99.87	42.6	26.63	73.1	1.3
Average	S	18.6	0.88	0.04	2.06	7.04	73.36	100.0	43.2	31.17	73.4	1.3
	S	16.52	0.13	0.13	2.06	15.1	65.44	99.92	43.2	30.16	69.8	1.1
	S	16.62	0.88	0.13	2.06	15.1	66.30	100.0	33.6	31.84	70.9	1.1
	S	17.35	0.68	0.14	0.85	15.10	66.00	100.0	37.98	32.7	97.3	2.6
	S	17.35			0.85	15.10	66.51	99.97	37.98	28.02	73.7	1.4
	S				0.85				37.98	28.53	75.1	

TABLE II.
Mixed tannage.

Class of Leather.	Mois- ture.	Ashes.		Fat.	Sol. matter.	Pure leather subst.	Total.	Leather substance		Degree of tannage T.C. % H.S.	Differ- ence.
		Total.	From insol. mineral matter.					Hide subst.	Tannin comb.		
12. English Sole	15.6	1.08	0.18	0.8	16.6	65.98	100.0	35.6	80.88	85.3	2.0
13. English Sole	15.6	0.99	0.28	0.8	16.6	66.7	99.88	31.10	31.10	87.3	
14. English Sole	18.53	0.99	0.28	1.10	18.2	63.19	100.0	34.7	28.49	82.1	2.0
15. French Sole	18.8	0.85	0.17	0.9	18.85	62.6	99.95	34.7	28.49	84.1	
16. French Sole	18.8	1.4	0.12	0.9	18.85	62.6	99.92	34.7	28.49	84.1	1.6
17. French Sole	18.8	1.4	0.12	0.9	18.85	62.6	99.92	34.7	28.49	84.1	1.6
18. French Sole	18.8	1.4	0.12	0.9	18.85	62.6	99.92	34.7	28.49	84.1	1.6
19. German Split	18.8	1.4	0.12	0.9	18.85	62.6	99.92	34.7	28.49	84.1	1.6
20. German Split	18.8	1.4	0.12	0.9	18.85	62.6	99.92	34.7	28.49	84.1	1.6
21. English Upper	18.8	1.4	0.12	0.9	18.85	62.6	99.92	34.7	28.49	84.1	1.6
22. Spanish Sole	18.8	1.4	0.12	0.9	18.85	62.6	99.92	34.7	28.49	84.1	1.6
23. Italian Sole	18.8	1.4	0.12	0.9	18.85	62.6	99.92	34.7	28.49	84.1	1.6
24. English Sole retanned	18.8	1.4	0.12	0.9	18.85	62.6	99.92	34.7	28.49	84.1	1.6
25. American mixed	18.8	1.4	0.12	0.9	18.85	62.6	99.92	34.7	28.49	84.1	1.6
26. South African Sole	18.8	1.4	0.12	0.9	18.85	62.6	99.92	34.7	28.49	84.1	1.6
27. English Drum tanned	18.8	1.4	0.12	0.9	18.85	62.6	99.92	34.7	28.49	84.1	1.6
28. Spanish Sole	18.8	1.4	0.12	0.9	18.85	62.6	99.92	34.7	28.49	84.1	1.6
29. English Sole	18.8	1.4	0.12	0.9	18.85	62.6	99.92	34.7	28.49	84.1	1.6
Average	16.12	1.305	0.162	2.95	17.24	62.37	100.0	37.3	25.27	68.1	2.9

TABLE III.
Adulterated leathers.

Class of Leather.		Moisture.	Ashes.		Fat.	Sol. matter.	Pure leather subst.	Total.	Leather substance		Degree of tannage T. C. %.	Difference.
			Total.	From insol. mineral matter.					Hide subst.	Tannin comb.		
30. German Sole	S	17.6	2.2	0.18	1.60	22.3	56.30	100.0	34.4	21.9	63.6	
	e	17.6		0.18	1.60	22.3	56.2	99.88	34.4	23.8	69.1	5.5
31. German Upper	S	15.50	2.07		2.81	28.4	51.22	100.0	30.8	20.42	66.3	
	e	15.50		0.25	2.81	28.4	53.0	99.96	30.8	22.2	72.0	5.7
32. Belgian Sole	S	16.78	2.6		1.90	20.52	58.20	100.0	34.2	24.0	70.1	
	e	16.78		0.19	1.90	20.52	60.5	99.89	34.2	26.3	61.8	6.7
33. Italian Sole	S	17.1	1.91		1.8	21.4	57.79	100.0	35.6	22.19	62.3	
	e	17.1		0.17	1.8	21.4	59.5	99.97	35.6	23.9	67.1	4.8
34. American Sole	S	17.6	3.2		1.6	22.6	55.0	100.0	33.3	21.7	65.1	
	e	17.6		0.28	1.6	22.6	56.0	100.08	33.3	24.7	74.1	9.0
35. English Sole	S	17.86	4.82		1.37	16.90	59.05	100.0	43.3	15.75	36.3	
	e	17.86		0.15	1.37	16.90	53.75	100.03	43.3	20.45	47.2	10.9
36. Belgian Sole	S	17.9	4.95		1.2	23.8	52.15	100.0	33.8	18.35	54.2	
	e	17.9		0.21	1.2	23.8	56.88	99.94	33.8	23.03	68.1	13.9
Average	S	17.19	3.10		1.75	22.27	55.67	100.0	35.06	20.61	68.7	
	e	17.19		0.20	1.75	22.27	58.64	99.95	35.06	23.48	66.9	8.2

without the correction, even for non-adulterated leather, show the „degree of tannage“ as being considerably lower than is actually the case, and the report, therefore, is liable to be misleading.

The authors do not claim any novelty in this work, but merely wish to establish a more accurate method for ascertaining a figure for the „degree of tannage“ of leather, which is of extreme value to the tanner and buyer of leather, as it enables him to judge the quality of the leather and also to check the process of tanning in the tan-yard.

Extracts from	Auszüge aus anderen	Extraits
other Journals:	Zeitschriften:	d'autres journaux:

Die chemische Analyse als Mittel zur Bestimmung des Effektes von Abwasserreinigungsanlagen.

(Pharmazeutische Zentralhalle, No. 37. 50. Jahrgang.)

Die Frage der Abwasserbeseitigung hat in den letzten Jahren mehr und mehr an Bedeutung gewonnen. Es hängt dies einerseits mit der Zunahme der Bevölkerung und dem Wachstum der Industrie, anderseits aber auch mit unseren modernen hygienischen Anforderungen zusammen, die wir an die Reinlichkeit von Häusern und Strassen und an die Reinheit des Flusswassers stellen. Die Zahl der Abwasserreinigungsanlagen, ebenso wie die verwendeten Methoden haben sich vervielfältigt. R. Weidert zählt 20 verschiedene Verfahren auf.

Die Abwasseruntersuchung ermittelt 1. die Zusammensetzung des zu reinigenden Abwassers, 2. den Reinigungseffekt der Anlage und 3. die Einwirkung des Abflusses des geklärten oder ungeklärten Abwassers auf den Vorfluter.

Um einen Einblick in den Charakter eines Abwassers zu bekommen, werden gewöhnlich folgende Bestimmungen ausgeführt. Es wird die äussere Beschaffenheit nach Farbe und Durchsichtigkeit bestimmt. Die suspendierten Stoffe werden entweder auf einem quantitativen Filter oder im Gooch-Tiegel gesammelt und nach dem Trocknen bei 100° gewogen oder man wendet bei schwer filtrierbarem Wasser das Differenzverfahren an, indem man den Abdampfdruckstand vor und nach der Filtration bestimmt. Um zu ermitteln, inwieweit die suspendierten Stoffe organischer Natur sind, wird ihr Glühverlust ermittelt. Die Ermittlung beider Werte geben wichtige Anhaltspunkte zur Beurteilung der Wirksamkeit von mechanischen und biologischen Reinigungsanlagen. Ferner wird bestimmt die Oxydierbarkeit, der Stickstoff in seinen verschiedenen Formen, als Ammoniak und organischer Stickstoff, und der Chlorgehalt. Der Chlorgehalt des Abwassers ändert sich durch die Reinigung meist wenig, aber er gibt häufig einen wichtigen Anhalt zur Beurteilung der Konzentration eines Abwassers. Bei den mechanischen Reinigungsverfahren wird nur ein gewisser Prozentsatz der suspendierten Stoffe entfernt, bei den biologischen Verfahren aber findet ein Abbau und die Entfernung von gelöstem Stickstoff und Kohlenstoff statt, daher geben hier die Bestimmung

der Oxydierbarkeit und des Stickstoffs wichtige Aufschlüsse über den Reinigungseffekt.

So wichtig diese Aufschlüsse nun auch sind, so bilden sie doch keinen Anhalt zur Beurteilung eines gereinigten Wassers auf seine Fäulnisfähigkeit, ein Punkt, der besonderes Interesse erweckt. Man bestimmt die Fäulnisfähigkeit eines gereinigten Abwassers dadurch, dass man es bei Zimmertemperatur oder bei 22° in offener oder geschlossener Flasche meist bis zum 10. Tage aufbewahrt und von Tag zu Tag darauf prüft, ob die für die Fäulnis charakteristische Entwicklung von Schwefelwasserstoff eintritt. Der Nachweis geschieht durch den Geruch und durch Bleipapier. Die geschilderte Methode ist zwar sicher aber langwierig, man hat daher nach kürzeren aber ebenfalls zuverlässigen Verfahren gesucht. Von den vorgeschlagenen Verfahren verdienen zwei besondere Beachtung, der Hamburger Test und eine von Weldert und Rölich ausgearbeitete Abänderung der Caro'schen Reaktion.

Der Hamburger Test weist die Gegenwart von Eiweissstoffen durch ihren Schwefelgehalt nach. Man entfernt daher in dem zu untersuchenden Abwasser zunächst alle anorganischen Schwefelverbindungen durch Fällung mit Bariumhydroxyd und Bariumchlorid, darauf dampft man zur Trockne ein und schmilzt den Rückstand mit metallischem Kalium zusammen, das man vorher sorgfältig mit Aether gewaschen hat. Die Lösung der Schmelze in Salzsäure wird mit p-Amidodimethylanilin und Eisenchlorid auf Schwefelwasserstoff (Blaufärbung) geprüft.

Die Caro'sche Reaktion wird nach der Abänderung von Weldert und Rölich in der Weise ausgeführt, dass das gereinigte Abwasser 24 Stunden lang bei 37° C. bebrütet wird. Dann setzt man zu 10 ccm des Abwassers 3 ccm von einem Reagenz zu, das aus einer Lösung von 1 g p-Amidodimethylanilin in 300 ccm Salzsäure (1,19) und 100 ccm 1% Eisenchloridlösung besteht. Die Blaufärbung zeigt die Fäulnisfähigkeit des Abwassers an.

Um endlich den Einfluss des geklärten und ungeklärten Abwassers auf die Vorflut kennen zu lernen, ist häufig die Bestimmung des Sauerstoffs von Bedeutung. Genügt der im Wasser vorhandene Sauerstoff zum Abbau der Schmutzstoffe, so wird ein der Fäulnis ähnlicher Vorgang in der Vorflut nicht auftreten können.

F. G.

Wasserreinigungskontrolle in der Praxis.

Dr. E. Ristenpart. (Zeitschrift für angew. Chem. 9, 392—396. 1910).

Seinen Ausführungen stellt Verfasser das Prinzip für den Betrieb einer Wasserreinigungsanlage voran: die Quantität der anzuwendenden Chemikalien ist derartig zu bemessen, dass einerseits durch Zusatz des Reinigungsmittels eine weitgehendste Enthärtung, andererseits aber eine möglichst schwachalkalische Reaktion infolge seines Ueberschusses in Erscheinung tritt.

Für den erforderlichen Zusatz des Fällungsmittels kommen zwei Wege in Betracht. Der erstere ist der umständlichere und kommt nur dort in Frage, wo es sich um erstmalige Anwendung eines Verbrauchswassers in einem Betriebe handelt. Man berechnet auf Grund einer Analyse die jedem einzelnen Bestandteile an Härtebildnern entsprechende Menge Kalk-Soda oder Aetznatron. Der zweite Weg ist wegen seiner Einfachheit für eine beständige Wasserreinigungskontrolle vorzuziehen.

Hiernach genügt eine Bestimmung der Härte als Nachweis eines ungenügenden Zusatzes des Reinigungsmittels und eine solche der Alkalinität als eines Ueberschusses.

Verfasser weist nebenbei auf die Gefahren einer ungenügenden Kontrolle hin, wonach z. B. durch sodahaltiges Wasser gefärbte Waren ihren Glanz oder durch einen Gehalt an Kali ihre Farbe einbüßten.

Verfasser präzisiert die Bedingungen für eine richtige Zusammensetzung des Gebrauchswassers in nachstehenden Relationen:

1. $P \leq \frac{M}{2}$
2. $P \geq 0.84$
3. $H < M$.

Hierin bedeutet P die Phenolphthaleinzahl, erhalten bei der Titration des gereinigten Wassers mit Säure,

M die entsprechende Methylorangezahl,

H die durch Seifentitration erhaltene Gesamthärte des Reinwassers.

Die in der 1. Gleichung gestellte Bedingung soll dazu dienen, einen überschüssigen Zulauf von Kalkwasser zu vermeiden, 2. weist daraufhin, dass in einem genügend gereinigten Wasser P mindestens 0.84 betragen muss, da kohlensaurer Kalk bis zu 1.68° Härte in Wasser löslich ist. Durch Erfüllung von 3. soll ein zu wenig an Soda vermieden werden, was sich durch einen wachsenden Betrag von H bei einem gleichbleibenden von M anzeigen würde.

Es sei noch erwähnt, dass diese vom Verfasser angegebene Schnellmethode für die Untersuchung der Kesselspeisewässer wie des Kesselinhaltes selbst verwendbar ist.

Nn.

(Pharmazeutische Zentralhalle No. 37 und No. 47, Jahrgang XLIX.)

Schellack und seine verwandten Produkte (Blut-, Knopf-, Rubinlack u. s. w.) kommen jetzt in verschiedener Qualität, d. h. harzfrei und mehr oder weniger harzhaltig in den Handel, da der Konsum für gewisse Zwecke auch billige Qualitäten verlangt. Zur exakten Ermittlung des Gehaltes an Fichtenharz und anderen fremden spritlöslichen Harzen gibt H. Endemann folgende Vorschrift: „Von der sehr fein zerriebenen Schellackprobe werden 2 g in einer Porzellanschale mit 10 g gereinigtem Flusssand vermischt, 4 ccm Alkohol zugesetzt und schliesslich 20 ccm konzentrierte Salzsäure in das Gemisch eingeführt. Man verdampft zur Trockene, wiederholt den Zusatz von Alkohol und Säure und verdampft nochmals. Nach zweistündigem Stehen im Luftbade bei 100 bis 105° C. wird erkalten gelassen, mit 20 ccm Alkohol angefeuchtet und etwa 12 Stunden stehen gelassen. Die Lösung wird durch ein Filter in eine tarierte Flasche abgegossen, der Schaleninhalt gut mit dem Sand verrieben und nach und nach mit Mengen von 20 ccm Alkohol gewaschen, zuletzt auf dem Filter, bis etwa 250 ccm Filtrat erhalten worden sind. Der unlösliche Teil besteht aus Wachs und den kondensierten, chlorhaltigen Oxyssäuren. Vom gelösten Teil wird der Alkohol abdestilliert und der Rückstand (samt Flasche) bei 100 bis 102° im Luftbade getrocknet; hierbei werden alle Säuren erhalten, die nicht Oxyssäuren sind.“

Im besten Schellack werden 87% Oxy Säuren, 5% Schellackwachs und 8% lösliche Fette und Harzstoffe neben anorganischen Salzen ermittelt. Das, was man also über 8% Lösliches findet, kann als Verfälschung bezw. Minderwertigkeit angesehen werden. Der 8% betragende Rückstand enthält zwar immer noch geringe Mengen Wachs, die aber das Ergebnis nicht nennenswert beeinträchtigen.

Eine einfachere Prüfungsvorschrift zwecks Ermittlung von Kolophonium im Schellack ist von P. C. Mc Ilhiney veröffentlicht worden. Er verfährt in der Weise, dass 2 g der Probe in 20 ccm Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst, abgekühlt und mit 100 ccm Petroläther langsam versetzt werden. Dabei verbleiben die natürlichen Schellackharze in der Säure, während etwa zur Fälschung zugesetztes Kolophonium in den Petroläther übergeht und aus diesem in Substanz gewonnen werden kann. Bei sehr niedrigem Kolophoniumgehalte, etwa zwischen 1 und 3% gibt das Verfahren allerdings keine ganz sicheren Resultate.

F. G.

(Pharmazeutische Zentralhalle No. 52, 50. Jahrgang.)

Die quantitative Bestimmung des Eisens in Trink- und Brauchwässern geschieht meistens kolorimetrisch. Man versetzt 200 bis 500 ccm Wasser mit 1 ccm eisenfreier konzentrierter Salzsäure und einigen Körnchen Kaliumchlorat und dampft die Flüssigkeit auf etwa 50 ccm ein. In der auf 100 ccm aufgefüllten Probe wird dann die kolorimetrische Prüfung vorgenommen. Das Verfahren hat den Uebelstand, dass die so vorbereitete Flüssigkeit meist nicht farblos, sondern mehr oder weniger gelb gefärbt ist. Diese Farbe stört die kolorimetrische Bestimmung.

Bessere Resultate werden nach H. Klut erzielt, wenn man die kolorimetrische Bestimmung in einer folgendermassen hergestellten Eisenlösung anstellt: 200 ccm des gut geschüttelten Wassers werden in einem Becherglase mit 2 bis 3 ccm konzentrierter eisenfreier Salpetersäure versetzt und zum Kochen erhitzt. Zu der heissen Flüssigkeit fügt man Ammoniakflüssigkeit in geringem Ueberschuss unter Umrühren und erwärmt so lange, bis der Ammoniakgeruch nahezu verschwunden ist. Man filtriert darauf heiss und wäscht mit schwach ammoniakhaltigem Wasser von 70 bis 80° nach. In das Becherglas, in dem die Eisenfällung durch Ammoniak vorgenommen wurde, bringt man 5 ccm konzentrierte eisenfreie Salzsäure und etwas Wasser von 70 bis 80°. Man spült die Glaswandungen mit der Salzsäurelösung ab und bringt sie zur Lösung der Eisenfällung und dann auf das Filter. Das Filter wäscht man mit heissem Wasser sorgfältig aus und füllt das Filtrat nach dem Erkalten auf 100 ccm auf. Diese Lösung wird nun in Helmer'schen Zylindern mit Eisenlösungen bekannten Gehaltes verglichen. Als Indikator bei den kolorimetrischen Bestimmungen eignet sich Rhodankalium besser als Ferrocyankalium. In Wässern mit einem reichlichen Gehalt an organischen Stoffen versagt die Methode; mit Vorteil bedient man sich in solchen Fällen des Glührückstandes, indem man diesen in verdünnter Salzsäure löst.

F. G.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 415.

Collegium.

2. VII. 1910.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Bericht über die Generalversammlung der österreichisch-ungarischen Sektion des I. V. L. I. C. am 18. Juni 1910 in Wien.

Erstattet vom Schriftführer Dr. FR. NEUNER.

In Vertretung des erkrankten Präsidenten Wilh. Eitner eröffnete Schriftführer Dr. Neuner die Versammlung und begrüßte die erschienenen Mitglieder und Gäste.

Von Regierungsrat Eitner war ein Schreiben eingelaufen, welches ausser der Motivierung seines Ausbleibens auch das Ersuchen enthält, die Mitglieder mögen bei den Vorstandswahlen von seiner Person absehen, da er leider durch Krankheit verhindert sei, die Präsidentenstelle wieder anzunehmen. Die Versammlung nahm diese Mitteilung mit Bedauern zur Kenntnis und es wurde auf Antrag Kopecky's einstimmig beschlossen, Herrn Regierungsrat Eitner den Dank der Sektion für seine Führung während der vergangenen Epoche auszusprechen.

Zum Punkt 1 der Tagesordnung übergehend wurde der Jahres- und Kassenbericht verlesen. Derselbe gibt dem Bedauern Ausdruck, dass der Kontakt der Sektionsmitglieder unter einander kein besonders inniger sei, auch wäre es lebhaft zu wünschen, wenn sich die einzelnen Mitglieder jeder nach seinen Kräften stärker an der wissenschaftlichen Arbeit beteiligen wollten. Im verflossenen Jahre gewann die Sektion sieben neue Mitglieder. Durch den Tod verlor sie ihr Mitglied Herrn Hans Nussbaumer. Die Versammelten erhoben sich zum Zeichen der Trauer von ihren Sitzen. Ausserdem verlor die Sektion durch Austritt infolge Uebersiedelung in andere Länder drei weitere Mitglieder. Der jetzige Stand beträgt 25 ordentliche und 26 ausserordentliche Mitglieder.

Das Sektionsvermögen betrug am Tage der Sitzung 337 Kr. 30 h. Der Kassier wurde nach Ueberprüfung der Rechnung entlastet.

Punkt 2 der Tagesordnung: Vorstandswahl. Prof. Smaic stellt den Antrag, Direktor Kohnstein zum Vorsitzenden der Sektion zu wählen. Prof. Kohnstein dankt dem Antragsteller, ersucht jedoch von seiner Person abzusehen, da er mit Arbeit überhäuft sei; er halte es auch für besser, wenn keine Kumulierung der Präsidentenstelle mit jener des Leiters der Versuchsanstalt stattfinde. Er stellt daher den Antrag, einen Mann aus der Praxis zum Vorstand zu wählen und schlägt als den geeignetsten hierzu Herrn Kopecky, Direktor der Firma A. & J. Nejedly, Kuklena (Böhmen), vor. Hierauf erfolgt dessen einstimmige Wahl zum Vorstände der Sektion.

Vorstand Kopecky übernimmt den Vorsitz, dankt für das ihm erwiesene Vertrauen und versichert die Anwesenden, er werde gewiss gerne dem Vereine seine Arbeitskraft widmen. Die Sektion müsse sich ihre Selbstständigkeit erarbeiten und bewahren, damit sie sich dadurch vollkommene Anerkennung verschafft.

Zum Schriftführer und Kassier wurde neuerlich Dr. Neuner gewählt und ihm bei dieser Gelegenheit der Dank der Sektion für seine bisherige Mühewaltung ausgesprochen.

Es folgt hierauf der Vortrag Prof. Kohnsteins: „Ueber eine neue qualitative Zuckerbestimmungsmethode in Brüthen und im Leder“. Der Vortrag wird demnächst veröffentlicht. Hierauf referiert Dir. Kopecky über: die Stellungnahme der österreichischen Gerbereichemiker zu den letzten Beschlüssen der deutschen Gerb- und Farbstoffextraktfabrikanten. Bekanntlich hat der „Verein Deutscher Farbstoff- und Gerbstoffextrakt-Fabrikanten“ vor einiger Zeit Aenderungen in seinen Bedingungen für die Gerbstoffgarantie vorgenommen, die in der Fachpresse erschienen. Gegen einige Punkte dieser Bedingungen haben die österreichischen Chemiker entschieden Stellung zu nehmen, umso mehr als die österreichischen und ungarischen Gerb- und Farbstoffextraktfabriken in der Regel mit dem deutschen Vereine solidarisch vorgehen.

§ 3 der Bedingungen enthält folgende Bestimmungen: „Die Analysen müssen nach der Hauptpulverfiltermethode mit Freiburger Hauptpulver ausgeführt werden. Nur nachstehende Laboratorien sind als Garantielaboratorien anerkannt:

1. Dr. Louis Allen, Hamburg.
2. Deutsche Versuchsanstalt für Leder-Industrie, Freiberg.
3. Dr. Hundeshagen und Dr. Philip, Stuttgart.
4. Chem.-techn. Laboratorium Dr. Maschke, Berlin.

Dazu ist noch zu bemerken, dass das Laboratorium Maschke sich auch im Besitze Dr. Allens befindet.

Als Beispiel, wohin diese Verhältnisse führen können und um nicht zu viel Worte zu verlieren, sei folgender Fall aus der Praxis vorgeführt, für den Referent die Belege in Händen hält.

Eine Fabrik bezieht vom Kommissionär einen mit 36% garantierten Extrakt. Die Analyse, ausgeführt im Fabriklaboratorium, ergibt etwas über 29%. Die Wiener Versuchsanstalt findet 30.69%. Der Kommissionär beruft sich auf Freiberg. Die Deutsche Versuchsanstalt findet 30.60%. Der Kommissionär beruft sich auf die Filtermethode. Diese ergibt 32.0%. Es ergibt sich also, dass der Lederfabrikant, der ohnehin durch die Franchise (3%) meist benachteiligt wird, noch weiteren Schaden durch die Anwendung der Filtermethode erleidet. Durch die Anwendung der Filtermethode neben der Schüttelmethode wird nebenbei Unsicherheit und Verwirrung in die Analyse gebracht. Wir protestieren nicht nur dagegen, dass man sogar für Oesterreich die K. K. Lehr- und Versuchsanstalt für Lederindustrie in Wien ausschaltet, sondern auch gegen die Beibehaltung der Filtermethode, die keinesfalls wissenschaftlich begründet ist. Bereits der Brüsseler Kongress hat sich für die

möglichste Anerkennung der Schüttelmethode ausgesprochen (gegen die alleinige Stimme der Deutschen Sektion) und selbst ein ehemals so entschiedener Gegner derselben wie Prof. Dr. Paessler findet sich bestimmt, im Schlussworte des Berichtes der Deutschen Analysenkommission vom Jahre 1909 (Coll. 1909 S. 207) folgendes zu sagen: „Nachdem die Arbeiten der Analysenkommission der Deutschen Sektion sowie die von anderen Analytikern gezeigt haben, dass man auch bei der Schüttelmethode eine gute Uebereinstimmung erzielen kann, wäre es wünschenswert, dass diejenigen Kreise, die sich noch ablehnend gegenüber der Schüttelmethode verhalten, im Interesse der Einheitlichkeit ihren Widerstand aufgeben und die Ergebnisse der Schüttelmethode voll anerkennen.“

Angesichts dieser Verhältnisse und der Tatsache, dass die meisten Gerber keine Chemiker sind, ist es Pflicht der österreichisch-ungarischen Sektion, die Gerber über diese Verhältnisse aufzuklären. Das Kaufmännische des Gerbstoffhandels muss hier ganz ausser Betracht bleiben, doch soll die wissenschaftliche Seite, die Gerbstoffanalyse hier zur Verbreitung von Klarheit ausführlich erörtert werden. Die Sektion braucht aber in dieser Arbeit Unterstützung. Sie muss sich einerseits an die Versuchsanstalt für Lederindustrie in Wien wenden, in deren eigenem Interesse es liegt, hier Klarheit zu schaffen, anderseits bedarf sie der Unterstützung der geeinigten Industriellen und zwar sowohl der Lederindustriellen als auch der reellen Gerbstoffhäuser und endlich der Fachpresse. Referent stellt daher den Antrag, die Sektion wolle folgenden Beschluss fassen: Durch den Beschluss der Deutschen Farbstoff- und Gerbstoffextrakt-Fabrikanten, denen sich die österreichischen Fabriken zumeist anschliessen, gezwungen, protestieren die versammelten österreichischen Gerbereichemiker dagegen, dass man nur reichsdeutsche Laboratorien zu Schiedsanalysen bestellt und ziehen aus dieser Handlung ihre Konsequenzen. Diese sind: volle Aufklärung des Gerbers in Bezug auf den Wert der Filter- und Schüttelmethode durch direkte Zuschriften an den Bund österreichischer Industriellen, Fachgruppe Lederindustrie, an Gerbervereinigungen und Handelskammern.

Herr Leiner ersucht, zur Kenntnis zu nehmen, dass die vereinigten österreichisch-ungarischen Gerb- und Farbstoffextrakt-Fabrikanten sich nicht den Gerbstoff-Garantiebedingungen des deutschen Vereins angeschlossen haben. In den Bedingungen für Gerbstoff-Garantie des Vereins öster.-ung. Farb- und Gerbstoffextrakt-Fabrikanten, welche seit Juni 1908 in Kraft sind, ist nicht nur die K. K. Lehr- und Versuchsanstalt für Leder-Industrie in Wien an erster Stelle der Garantielaboratorien genannt, sondern es wird auch den Käufern freigestellt, ob sie nach Schüttel- oder Filtermethode arbeiten lassen wollen. Die Resolution sei also einerseits verspätet, anderseits nur geeignet, Missheiligkeiten zwischen Gerbern und Extraktfabrikanten zu wecken. Er stelle also jedenfalls den Antrag, den vorgeschlagenen Beschluss durch Zusätze zu ergänzen, worin der speziellen Stellung der österr.-ungar. Fabrikanten Billigkeit widerfahre.

Herr Wendt schliesst sich den Aeusserungen des Vorredners vollkommen an.

Herr Dir. Kopecky will die Resolution gerne in dem Sinne ändern, dass dem Standpunkte der österreichischen Vereinigung der Gerbstofffabrikanten volle Gerechtigkeit erwiesen werde, nachdem die österreichische Vereinigung,

wie die Vorredner erwähnten, tatsächlich mit den Garantiebedingungen des deutschen Vereines nichts gemeinsam hat. Er wiederholt nochmals, die österreichische Sektion wolle keinesfalls einen Einfluss auf das Kaufmännische des Extrakthandels nehmen, sie müsse sich nur auf den Standpunkt des Chemikers stellen und die Verwirrung, die durch die gleichzeitige Verwendung von zwei Analysenmethoden entsteht, bekämpfen. Er freue sich, dass der Verein österreichischer Gerb- und Farbstoff-Extraktfabrikanten denselben Standpunkt einnehme.

Dr. Neuner spricht sich für die Resolution aus, denn selbst wenn augenblicklich in Oesterreich die Garantiebedingungen des deutschen Vereines nicht massgebend seien, so könne es doch, ohne Aufklärung von Seite der Gerbereichemiker leicht dazu kommen, dass sie angenommen würden, es würde sich ein Gewohnheitsrecht daraus ergeben und wir wären von der zu erstrebenden einheitlichen Analysenmethode weiter als je.

Er stellt daher den Zusatzantrag: Von dem Protokoll der heutigen Sitzung sind mehrere Separatabdrücke zu besorgen, um bei Gelegenheit zu Informationszwecken über die in der österreichischen Sektion herrschenden Ansichten zu dienen.

Prof. Kohnstein: Ich möchte auch nur den Schein vermeiden, als ob die K. K. Versuchsanstalt für Lederindustrie selbststüchtige Zwecke verfolgte. Wir haben uns nur eine ideale Aufgabe gesteckt, die Förderung der Lederindustrie, des Gewerbes, und die Pflege der Wissenschaft. Die Anstalt macht die Analysen nicht als Geschäftssache, sie ist ja davon unabhängig, aber das muss jedenfalls betont werden, dass die Anstalt streng unparteiisch und von keinerlei Seite beeinflussbar ist. Deshalb berührt es uns schmerzlich, wenn diese älteste wissenschaftliche Lederversuchsanstalt aus der Reihe der Garantielaboratorien ausgeschlossen erscheint. Uebrigens möchte ich aus einer Unzahl von Analysen die Grenzwerte der Gerbstoffgehalte der wichtigsten Gerbmateriale anführen, um die Schüttelmethode neuerlich zu erhärten:

Eichenrinde	9.36 — 12.3	%	gerbende Substanz.
Fichtenrinde	12.13 — 15.68	%	„
Trillo	37.07 — 45.81	%	„
Valonea	26.73 — 32.06	%	„
Knoppfern	28.60 — 31.80	%	„
Divi	37.20 — 41.13	%	„
Sumach	22.66 — 26.7	%	„
Mimosa	31.30 — 36.0	%	„
Quebrachoholz	20.37 — 20.71	%	„
Myrobalanen (entkernt)	41.60 — 50.50	%	„
Malett	32.73 — 45.93	%	„
Algarobilla	45.30 — 53.00	%	„

Es wurde nun zur Abstimmung geschritten und die Beschlüsse in folgender Fassung einstimmig angenommen:

BESCHLUSS:

„Gezungen durch die Veröffentlichung der neuen Bestimmungen für Gerbstoffgarantie des Vereines Deutscher Farb- und Gerbstoff-Extrakt-Fabrikanten, denen sich zwar die österreichischen Fabriken nicht ange-

„geschlossen haben, protestieren die versammelten österreichisch-ungarischen Gerbereichemiker dagegen, dass man nur reichsdeutsche Laboratorien zu Schiedsanalysen bestellt und für diese die Filtermethode vorschreibt. Die österreichisch-ungarische Sektion des I. V. L. I. C. zieht aus diesen vorgeschriebenen Bestimmungen die Konsequenzen. Diese sind: Aufforderung an alle Interessenten, sich lediglich der offiziellen Schüttelmethode des I. V. L. I. C. zu bedienen, getreu den Brüsseler Beschlüssen, ferner volle Aufklärung der Gerber in Bezug auf den Wert der Filter- und Schüttelmethode durch direkte Zuschriften an den Bund österreichischer Industriellen (Fachgruppe Lederindustrie), an Gerbervereinigungen und Handelskammern.

„Der Verein österreichischer Farb- und Gerbstoffextraktfabrikanten hat bereits in seinen Gerbstoffgarantiebedingungen vom Juni 1908 die K. K. Lehr- und Versuchsanstalt für Lederindustrie in Wien als Garantielaboratorium akzeptiert und sich auch für Verwendung der Schüttelmethode ausgesprochen.

„Von dem Protokoll der heutigen Sitzung sind mehrere Separat-
abdrücke zu besorgen, um bei Gelegenheit zu Informationszwecken über die in der österreichisch-ungarischen Sektion des I. V. L. I. C. herrschenden Ansichten zu dienen.“ —

Wien, 18. Juni 1910.

Ferdinand K. Kopecky,
Vorstand.

Dr. Franz Neuner,
Schriftführer.

Das Wesen der Gerbung.

The essentials of tanning. — La nature du tannage.

Von Dr. W. FAHRION.

Bei der Redaktion eingelaufen am 18. VI. 1910.

Die physikalische Chemie, wie wir sie in den letzten Jahrzehnten sich entwickeln sahen, bedeutet wissenschaftlich einen ungeheuren Fortschritt, aber die grossen Hoffnungen, die man bezüglich technischer Umwälzungen und Verbesserungen auf sie setzte, haben sich nicht erfüllt.¹⁾ Diese Hoffnungen sind heute auf die Kolloidchemie übergegangen, ob mit mehr Recht, muss sich erst noch zeigen. Zur Zeit fliesst noch alles in dieser neuen Wissenschaft, vor allen Dingen fehlt noch ein solides Lehrgebäude, in welchem sich das Tatsachenmaterial unterbringen lässt. Einen Grundpfeiler dieses Lehrgebäudes muss nach Ansicht der Kolloidchemiker das Axiom bilden, dass man es in der sog. „Adsorption“ mit einem rein physikalischen Prozess zu tun hat. Aber sogar gegen diesen Grundpfeiler²⁾ wird noch Sturm gelaufen. Nach T. B. Robertson ist ein direkter Beweis für die physikalische Natur der Adsorptionserscheinungen bis jetzt nicht erbracht, vielmehr deuten alle Kennzeichen derselben auf eine Kombination chemischer und physikalischer Prozesse hin. Ihm trat allerdings H. Freundlich³⁾ entgegen, hauptsächlich mit dem Hinweis

¹⁾ Ostwald selbst sagt heute: Die Technik pflegt keineswegs zu warten, bis die Wissenschaft eine Sache theoretisch in Ordnung gebracht hat, um sie zu benutzen, vgl. Chem.-Ztg. 1910, S. 397.

²⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, 1563; II, 1558.

³⁾ Zeitschr. f. Chem. u. Ind. der Kolloide, 1908, S. 212.

darauf, dass chemisch ganz verschiedene Stoffe sich einem Adsorbens gegenüber ganz gleich verhalten können. Aber wer bürgt dafür, dass bei diesen anscheinend verschiedenen Stoffen sich nicht noch chemische Aehnlichkeiten herausstellen. Noch größeres Geschütz als Robertson hat E. Jordis⁴⁾ aufgefahren und zwar auf Grund eines umfangreichen experimentellen Materials. Nach seiner Meinung kommt die sog. „Adsorption“ nicht nur bei Kolloiden, sondern auch bei Kristalloiden vor und ist in allen Fällen die Folge normaler chemischer Reaktionen. „Sole“ und „Gele“ sind praktisch nicht definiert, sie sind nicht im Gleichgewicht mit sich und mit der Lösung. Die Ausdrücke „Altern“ und „Vorgeschichte“ der Kolloide sind Schlagworte. Graham betrachtete die Kolloide als rein und als eine Welt für sich. Beides ist irrig, sie sind Gemenge bestimmter Stoffe in einem, von den äusseren Umständen abhängigen und mit diesen veränderlichen Komponentenverhältnis. Der Zustand der Kolloide kann vielfach als chemisches Gleichgewicht nachgewiesen werden.

Dass die gesamte Lederindustrie von A bis Z für die Kolloidchemie reklamiert wird, ist nicht weiter verwunderlich, andererseits ist kaum zu bestreiten, dass Robertson Recht hat: Es ist bis heute kein einziger, bündiger Beweis für die physikalische Natur des Gerbeprozesses erbracht worden.

Die physikalische Gerbethorie geht zurück auf Fr. Knapp, welcher sich schon vor 50 Jahren in ihrem Sinne aussprach. Aber seine Argumente sind nicht voll überzeugend, bezüglich der Gegenargumente verweise ich auf meinen Artikel: Zur Theorie der Lederbildung.⁵⁾

Die Knapp'schen Anschauungen hat dann Th. Körner aufgenommen und in modernem Sinne umgestaltet. Er hat eine grosse Summe theoretischer Arbeit geleistet, aber seinen Ausführungen fehlt durchweg die Begründung durch das Experiment. Dass aber letzteres auch für die physikalische Chemie nicht zu entbehren ist, haben führende Männer, wie Bredig u. a. unzweideutig ausgesprochen.

Im Gegensatz zu Körner hat E. Stiasny eine Reihe wertvoller Experimentaluntersuchungen geliefert, deren Resultate er ausschliesslich im Sinne der Kolloidchemie deutet, ausgehend von dem Satz⁶⁾: „Es ist zweifellos, dass nur von der Verfolgung der physikalischen Anschauung ein wirklicher Fortschritt für die Aufklärung der Gerbereivorgänge zu erwarten ist.“ Diesen Satz glaube ich aber durch meine Arbeit: Ueber die Vorgänge bei der Lederbildung⁷⁾ widerlegt zu haben. Auf die einzelnen Argumente Stiasnys soll im Folgenden etwas näher eingegangen werden.

Was die vorbereitenden Operationen betrifft, so gibt Stiasny selbst an, dass über das Weichen und Schwellen noch keinerlei experimentelle Untersuchungen vorliegen. Ueber den Prozess des Aescherns hat Stiasny selbst gearbeitet, was er aber hier über die Wirkung der Hydroxyl- und der Metall-jonen gefunden hat, klingt nicht nach Kolloidchemie. Dass beim Entkalken die letzten Spuren des Kalkes nicht auf mechanischem Wege, sondern nur

⁴⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1908, S. 196⁷; 1909, S. 1344.

⁵⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1908, S. 665; Collegium 1903, S. 253.

⁶⁾ Vgl. Stiasnys Artikel: Beziehungen der Gerberei zur Kolloidchemie, Zeitschr. f. Chemie und Industrie der Kolloide, 1908, Heft 9.

⁷⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie, 1909, Seite 2083; Collegium 1910, S. 16.

durch Säuren zu entfernen sind, wird durch die „bekannte Hartnäckigkeit“ erklärt, mit welcher die letzten Teile adsorbierter Substanz am Gel haften. Durch diese Erklärung wird aber natürlich eine etwaige chemische Bindung nicht widerlegt.

Bezüglich des eigentlichen Gerbeprozesses stellt Stiasny den folgenden, allgemeinen Satz auf. Die Haut adsorbiert zunächst den Gerbstoff aus seiner kolloidalen Lösung, hierauf tritt eine sekundäre Veränderung des adsorbierten Gerbstoffs unter katalytischer Mitwirkung der Hautfaser ein, wodurch der Gerbstoff unlöslich und der Gerbeprozess irreversibel wird.

Nun hat aber Stiasny selbst Beweise gegen die kolloidale Natur der Gerbstoffe beigebracht. Einmal wird ihre Fällung durch Schutzkolloide nicht beeinflusst und das weitere sind sie diffundierbar.⁹⁾ Es wird ja heute ziemlich allgemein zugegeben, dass die von Graham gezogene, scharfe Grenze zwischen Kolloiden und Krystalloiden in Wirklichkeit nicht existiert. Während aber Stiasny diese Grenze nach unten verschieben will und von „Kolloiden mit osmotischem Vermögen“ spricht, halte ich es für richtiger, sie nach oben zu verschieben und zu sagen: Es gibt Substanzen mit verhältnismässig hohem Molekulargewicht, welche amorph und durch Kolloide fällbar, aber diffusionsfähig und somit keine echten Kolloide sind. Dass auch die von Stiasny noch erwähnte Aussalzbarekeit kein Kriterium für die Kolloidnatur ist, wurde erst neuerdings gezeigt. Die Natriumsalze der Stearin- und Palmitinsäure sind aussalzbare, trotzdem sind sie nach den Untersuchungen von Mc Bain und Taylor⁹⁾ in konzentrierter, wässriger Lösung keine Kolloide.

Stiasny hat ferner gefunden, dass die Haut von der kolloiden β -Kieselsäure 8mal so viel aufnimmt, als von der kristalloiden α -Kieselsäure. Man könnte sogar diese Tatsache chemisch erklären, man braucht nur anzunehmen, dass bei der Komplexbildung, durch welche die α - in die β -Kieselsäure übergeht, immer von 8 reaktiven Gruppen (vermutlich Hydroxylgruppen) 7 verschwinden. Ich lege aber dieser Erklärung selbst nur wenig Wert bei, ich hebe nur wiederholt hervor, dass die Kieselsäure, ob kristalloid oder kolloid, kein Gerbstoff ist. Ausserdem habe ich nachgewiesen, dass die Haut von basischem Ferrisulfat ungleich weniger aufnimmt als von basischem Chromisulfat, trotzdem ersteres, wie Stiasny selber zugibt, kolloidaler ist.

Dass gewachsene Tonerde aus wässriger Lösung mehr Tannin fällt, als aus essigsaurer, kann auch wiederum chemische Gründe haben, denn man hat es ja mit zwei chemisch verschiedenen Körpern zu tun. Stiasny führt selbst an, dass das Tannin in essigsaurer Lösung das normale Molekulargewicht 322, in wässriger Lösung dagegen Molekulargewichte zwischen 2643 und 3700 zeigt. Ferner besitzen Tonerde und Haut die gemeinsame Fähigkeit, aus anderen Körpern katalytisch Wasser abzuspalten und es liegt nahe, auch die Fällung des Tannins auf obige Fähigkeit zurückzuführen. Wenn diejenigen Gerbstoffmoleküle, welche mit der Haut in unmittelbare Berührung kommen, Wasser abspalten, so ist dies schliesslich auch eine „Oberflächenverdichtung“ der Gerbstofflösung.

⁹⁾ Vgl. Neuner und Stiasny, Collegium 1910, S. 130.

⁹⁾ Berl. Berichte 1910, S. 321.

Die allmähliche Zunahme des nicht auswaschbaren Gerbstoffs im lohgaren Leder erklärt Stiasny in der Hauptsache durch Gelbildung, ausserdem gibt er allerdings sekundäre Veränderungen des Gerbstoffs durch chemische Prozesse, wie Oxydation, Polymerisation, Anhydridbildung zu, wobei aber die Haut höchstens katalytisch mitwirken soll. Bewiesen ist diese Erklärung jedenfalls nicht.

Dass das basische Chromsalz, welches gerbend wirkt, kolloidal gelöst ist, bestreite ich wiederum, denn erstens dringt seine Lösung sehr rasch in die Haut ein und zweitens wird die Fällung durch Schutzkolloide nicht verzögert.

Auch bei der Sämischerbung nimmt Stiasny eine primäre Adsorption des kolloidal gelösten Gerbstoffs an. Dagegen glaube ich die chemische Natur des Sämischerbungsprozesses einwandsfrei bewiesen zu haben.⁷⁾

Den schwächsten Punkt von Stiasnys physikalischer Gerbethorie bildet aber die Aldehydgerbung, denn von ihr muss er zugeben, dass sie nicht auf Kolloidfällung, sondern wahrscheinlich auf chemischen Prozessen beruht. Damit wird indirekt zugegeben, dass auch die Haut kein echtes Kolloid, sondern ein, zwar amorpher und hochmolekularer, aber noch chemisch reaktionsfähiger Körper ist.

Nun muss man einräumen, dass ein direkter Beweis für die physikalische Natur der Gerbung seine Schwierigkeiten hat, er wird im allgemeinen auf einen indirekten Beweis gegen die chemische Natur hinauslaufen. Auch diesen Weg hat Stiasny beschritten in seinem Artikel: Ist die Annahme chemischer Vorgänge zur Erklärung des Gerbeprozesses notwendig?¹⁰⁾ Stiasny kommt, wie zu erwarten, zu einer Verneinung der obigen Frage, vielmehr zu dem Schlusse, dass die Auffassung der Gerbevorgänge als Adsorptionserscheinungen mit den heute bekannten Forschungsergebnissen im Einklang stehe. Dabei ist aber in diesem zweiten Artikel die Aldehydgerbung gar nicht erwähnt.

In der Einleitung wird gesagt, es sei notwendig, für die substantiven Färbungen und für die Gerbevorgänge eine übereinstimmende Erklärung aufzustellen. Diese Notwendigkeit bestreite ich, weil der Haut spezifische Eigenschaften zukommen, welche der Wolle, Seide und Baumwolle abgehen.

Da ich die Ansicht, das Leder sei ein Salz aus Haut und Gerbstoff, aufgegeben habe, so brauche ich auf die Argumente, welche Stiasny gegen obige Ansicht vorbringt, nicht näher einzugehen. Da ich ferner gezeigt habe, dass gerade die echten Gerbstoffe Leimlösung nicht fällen, so könnten auch diejenigen Argumente, welche gegen die chemische Natur des Leim-Tannin-Niederschlags ins Feld geführt werden, unerörtet bleiben. Trotzdem möchte ich auf eines derselben eingehen. Es hat mich immer gewundert, dass der schwankenden Zusammensetzung des obigen Niederschlags eine so hohe Bedeutung beigemessen wird. Man braucht doch nur den „Fresenius“ zur Hand zu nehmen, um eine ganze Reihe von Beispielen dafür zu finden, dass auch bei den „Jonenreaktionen“ ein Niederschlag eine grössere oder geringere Menge des Fällungsmittels mit niederreisst. Diese Möglichkeit wird aber bei

¹⁰⁾ Chem. Ztg. 1908, S. 593 und Collegium 1908, S. 289.

hochmolekularen Körpern noch ungleich grösser sein, so dass der Leim-Tannin-Niederschlag entweder freien Leim oder freies Tannin enthält. Es ist sogar ganz gut denkbar, dass er freien Leim und freies Tannin enthält, denn die notwendige Voraussetzung jeder chemischen Reaktion, dass jedes Molekül des einen Körpers die Möglichkeit hat, mit einem Molekül des anderen Körpers in unmittelbare Berührung zu kommen, wird auch bei gelösten Körpern um so schwieriger zu erfüllen sein, je höher deren Molekulargewicht ist. Wenn ich eine Anzahl weisser und schwarzer Kugeln in einem Sack schüttle, mit dem Bestreben, jede weisse mit einer schwarzen Kugel in Berührung zu bringen, so wird der Erfolg ein um so besserer sein, je kleiner der Durchmesser der Kugeln ist. Dabei will ich nicht einmal behaupten, dass Leim und Tannin eine normale chemische Verbindung bilden, sondern nur, dass die schwankende Zusammensetzung nichts gegen diese Verbindung beweist.

Am Schluss des Artikels wird wieder die fehlende Stöchiometrie ins Feld geführt. v. Schröder und Paessler haben seinerzeit Versuche mit Hautpulver und Tanninlösungen wechselnder Konzentration ausgeführt. Sie fanden, dass auch stark verdünnte Tanninlösungen nicht völlig entgerbt wurden, und dass das Hautpulver umsomehr Tannin aufnahm, je konzentrierter die Lösung war. Sie schlossen daraus, dass die Aufnahme des Tannins seitens der Haut ein physikalischer Prozess sei. Dies ist aber ein Trugschluss und es muss eigentlich wundernehmen, dass Stiasny sich diesen Trugschluss zu eigen gemacht hat. Der Prozess ist doch umkehrbar, wenn die Haut-Tannin-Verbindung wiederholt mit reinem Wasser behandelt wird, so geht das Tannin zum grössten Teil wieder in Lösung. Es wird somit bei den obigen Versuchen ein Gleichgewichtszustand eintreten, derart, dass Haut und Wasser sich in das vorhandene Tannin teilen. Infolgedessen muss, auch wenn die Verbindung eine chemische ist, nach dem Gesetz der Massenwirkung: aus konzentrierter Lösung mehr Tannin aufgenommen werden als aus verdünnter. Ein Ester ist auch eine chemische Verbindung, trotzdem kann eine und dieselbe Lösung gleichzeitig Alkohol, Säure und Ester enthalten. Die Annahme einer chemischen Bindung zwischen Hautpulver und Tannin verlangt nur, dass das Maximum der Tanninaufnahme konstant und dass durch einen sehr grossen Ueberschuss von Hautpulver eine Tanninlösung praktisch vollständig entgerbt wird. Beides trifft aber zu, das Maximum ist, wie v. Schröder und Paessler feststellten, dann erreicht, wenn das Hautpulver ungefähr sein eigenes Gewicht an Tannin aufgenommen hat und die Möglichkeit der vollständigen Entgerbung beweist Tag für Tag die Gerbstoffanalyse. Trotzdem will ich wiederum nicht behaupten, dass die Haut-Tannin-Verbindung eine chemische Verbindung im üblichen Sinne ist. Wohl aber behaupte ich, dass, nachdem zum Formaldehyd noch das Chinon und die Tranperoxysäure als echte Gerbstoffe getreten sind, die oben von Stiasny gestellte Frage, wenigstens für die echte Gerbung, zu bejahen ist.

In jüngster Zeit ist dann noch eine Arbeit: Beiträge zur Kenntnis des Gerbeprozesses, von Joh. v. Schröder¹¹⁾ erschienen. Der Verfasser hat vergleichende Adsorptionsversuche mit Hautpulver und mit Kohle angestellt, ohne Zweifel in der Hoffnung, in beiden Fällen eine weitgehende Ueberein-

¹¹⁾ Sonderausgabe aus den Kolloidchemischen Beiheften, Band I, Dresden 1909.

stimmung zu finden. Diese Hoffnung wurde aber nicht erfüllt, vielmehr nahm das Hautpulver von organischen Säuren weniger, von starken anorganischen Säuren und Tannin wesentlich mehr auf als die Kohle. Natürlich wird die Tanninaufnahme trotzdem als eine Kolloidfällung angesprochen, es finden eben infolge anderweitiger Einflüsse Abweichungen von der Regel statt. Dass das Tannin dem Hautpulver durch Wasser nicht mehr vollständig zu entziehen ist, wird einfach durch „festere Bindung“ erklärt, wie aber diese festere Bindung zustande kommt, wird nicht gesagt. Auch die Fettgerbung ist „wahrscheinlich“ ein physikalischer, dagegen die Aldehydgerbung „wahrscheinlich“ ein chemischer Prozess. In Wirklichkeit beweisen die Versuche v. Schröders weder etwas für, noch etwas gegen die chemische Natur der Gerbung.

Dagegen glaube ich, durch meine letzte Arbeit¹⁾ die chemische Natur der Sämiachgerbung einwandfrei bewiesen zu haben. Ferner habe ich es zum mindesten sehr wahrscheinlich gemacht, dass auch die vegetabilische und mineralische Gerbung keine Kolloidfällungen sind. Das Wesentliche meiner Anschauungen möchte ich nachfolgend nochmals kurz darlegen.

Wenn man eine Haut in eine wässrige Gerbstofflösung bringt, so darf man, auch wenn eine chemische Affinität zwischen Haut und Gerbstoff vorhanden ist, keine Fällung erwarten, wie sie etwa beim Mischen wässriger Lösungen von Chlorbaryum und Kaliumsulfat eintritt. Die chemische Affinität ist ja nur auf unendlich kleine Entfernungen wirksam und kommt daher zunächst nur für die an der Fleisch- und Narbenseite zutage liegenden Hautmoleküle in Betracht. Dies ist aber ein verhältnismässig geringer Teil, denn schon Knapp gab an, dass durch die Hohlräume im Innern der Haut die Oberfläche der letzteren auf das 300fache vermehrt wird. Auch diese Hohlräume werden nicht gleich leicht zugänglich sein. Wie das Mikroskop lehrt, setzt sich die Haut aus Fasern zusammen, welche ihrerseits wieder zu Faserbündeln vereinigt sind. Die weitesten Hohlräume werden daher diejenigen zwischen den Faserbündeln, d. h. die mit blossen Auge sichtbaren „Poren“, wesentlich enger werden diejenigen zwischen den einzelnen Fasern sein, immerhin wird auch der Durchmesser dieser zweiten Klasse von Hohlräumen noch ein derartiger sein, dass er die Kapillarattraktion zur Wirkung kommen lässt. Beide Klassen sind daher für alle Arten von Lösungen, auch für kolloidale, zugänglich, die erste natürlich leichter als die zweite. Aber es muss noch eine dritte Klasse von Hohlräumen existieren, nämlich diejenigen, welche ins Innere der Hautfasern führen. Die letzteren sind unter dem Mikroskop deutlich erkennbar, sie können also nicht etwa aus aneinandergereihten Einzelmolekülen bestehen. Wohl aber müssen die Einzelmoleküle für das Wasser zugänglich sein. Dies folgt daraus, dass die Haut im Gegensatz zu den Textilstoffen nicht nur das Vermögen der kapillaren, sondern auch dasjenige der molekularen Imbibition (Quellung) hat.¹²⁾ Es müssen also von den Kanälen zwischen den Faserbündeln und den einzelnen Fasern noch weitere Kanäle ins Innere der Hautfasern führen. Der Durchmesser dieser dritten Klasse von Hohlräumen wird aber so gering sein, dass

¹²⁾ Legt man Wolle, Seide, Baumwolle und tierische Haut in Wasser, so saugen sich alle vier damit voll. Bringt man sie aber nunmehr in eine rotierende Zentrifuge, so geben die Textilstoffe das aufgenommene Wasser fast vollständig wieder ab, während die Haut es festhält.

hier die Kapillarattraktion nicht mehr in Betracht kommt, sondern nur noch die Diffusion. Mit anderen Worten: Die im Innern der Hautfasern liegenden Moleküle sind für Kolloide nicht mehr zugänglich, sondern nur noch für Kristalloide (im weiteren Sinne).

In diesem Punkte war Knapp konsequenter als die heutigen Vertreter der physikalischen Gerbethetheorie. Er nahm tatsächlich an, dass die Gerbstoffmoleküle nicht ins Innere der Hautfasern eindringen können, sondern die letzteren nur „umkleiden“. Gegen diese Annahme habe ich wiederholt eingewendet, dass eine derartige „Umkleidung“ sich unter dem Mikroskop zu erkennen geben müsste und ferner spricht gegen sie die Diffusionsfähigkeit der Gerbstoffe.

Die unbedingte Voraussetzung jeder chemischen Reaktion, nämlich die unmittelbare Berührung der reagierenden Körper, kann somit durch die physikalische Energie, welche sich in der Kapillarattraktion und Diffusion äussert, erfüllt werden. In diesem Sinne kann man ruhig zugeben, dass die Gerbung unter gar keinen Umständen ein rein chemischer Prozess sein kann, sondern dass einleitende physikalische Prozesse notwendig sind. Auf welcher physikalischen Energie beruht nun die Adsorption, d. h. die Aneinanderlagerung zweier Körper ohne jede chemische Aenderung? Ist diese Energieform auch nur auf unendlich kleine Entfernungen wirksam, sodass sie eine vorausgegangene Kapillarattraktion und Diffusion bedingt, oder ist sie eine besondere Form, welche die beiden anderen in sich schliesst? Sind vielleicht Kapillarattraktion, Diffusion und Adsorption nur gradatim verschiedene Aeusserungen einer und derselben Energie? Ich weiss nicht, wie die Kolloidchemie obige Fragen beantwortet. Jedenfalls wäre es sehr leicht, die Gegensätze zwischen physikalischer und chemischer Gerbethetheorie zu überbrücken durch die Annahme, dass jeder chemischen Reaktion zwischen einem festen und einem flüssigen oder gelösten Körper eine Adsorption in obigem Sinne vorausgeht und dass von dem adsorbierten Körper jeweils nur ein Teil zur chemischen Reaktion gelangt. Durch diese Annahme wäre die fehlende Stöchiometrie erklärt und alle weiteren Schwierigkeiten gehoben. Ich halte indessen, wenigstens bei der echten Gerbung, obige Annahme für überflüssig. Wenn hier mit Hilfe der Kapillarattraktion und Diffusion die unmittelbare Berührung zwischen Haut und Gerbstoff herbeigeführt ist, so besteht kein Hindernis mehr für die chemische Reaktion, welche sich demgemäss auch nach stöchiometrischen Gesetzen abspielen wird. Gegen eine Kolloidfällung spricht ja hier schon das niedrige Molekulargewicht des Gerbstoffs: Formaldehyd 30, Chinon 110, Tranperoxyäure 350—400, ferner die tiefgehende Veränderung der Hautsubstanz, welche sich in der Wasserbeständigkeit des Leders dokumentiert. Der eigentliche chemische Vorgang bei der echten Gerbung ist eine Kondensation¹⁵⁾, zu dem abgespaltenen Wasser liefern der Gerbstoff den Sauerstoff, die basischen Gruppen der Haut den Wasserstoff. Insofern war auch meine frühere Angabe, dass bei jeder richtigen Gerbung eine Oxydation der Hautfaser stattfindet, berechtigt.

Von der echten Gerbung ist die Pseudogerbung zu unterscheiden. Beide treten häufig neben- oder auch nacheinander auf, indem die Pseudo-

¹⁵⁾ Die Ansicht, dass die Aldehydgerbung auf einer Kondensation beruht, hat zuerst Nierenstein ausgesprochen.

gerbung manchmal in eine echte übergeht. Der Prototyp der echten Gerbung ist die Aldehydgerbung, sie ist von keiner Pseudogerbung begleitet. Bei der Sämischgerbung geht neben der echten eine Pseudogerbung her, bestehend in einer Fällung wasserunlöslicher, vermutlich hochmolekularer Lactone. Die vegetabilische Gerbung ist nur zum geringen Teil eine echte Gerbung, indem bei der Hydrolyse des Gerbstoffs Chinone entstehen, ungleich stärker ist die Pseudogerbung, bestehend in der Fällung der Phlobaphene. Das Tannin und die ihm nahestehenden vegetabilischen Gerbstoffe vermögen überhaupt keine Chinone zu bilden. Die Gerbung ist in diesem Teile eine ausschliessliche Pseudogerbung. Nur langsam und niemals vollständig geht die letztere in eine echte Gerbung über und das Leder wird wasserbeständiger. Die Mineralgerbung ist zunächst eine reine Pseudogerbung, welche aber sehr rasch und bei richtiger Entsäuerung vollständig in eine echte Gerbung übergeht.

Bei der Pseudogerbung findet eine chemische Verbindung zwischen Haut und Gerbstoff nicht statt, die erstere bleibt vollständig unverändert, der Gerbstoff dagegen spaltet, unter dem katalytischen Einfluss der Haut, Wasser ab und geht in ein Anhydroderivat über, das in Wasser unlöslich oder wenigstens schwer löslich ist und sich daher auf der Haut niederschlägt. Ein derartiger Prozess erfordert naturgemäss keine stöchiometrischen Verhältnisse. Die Fähigkeit der tierischen Haut, aus anderen Substanzen Wasser abzuspalten, ohne selbst dabei verändert zu werden, glaube ich bei der Sämischgerbung einwandfrei bewiesen zu haben. Da diese Fähigkeit den Textilfasern abgeht, so könnte man sie mit dem molekularen Quellungsvermögen der Haut in Beziehung bringen, dagegen spricht aber, dass das Leder zwar das Quellungsvermögen verloren hat, nicht aber das Vermögen der katalytischen Wasserabspaltung. Es fällt zunächst einigermassen schwer, anzunehmen, dass bei der vegetabilischen und mineralischen Gerbung der Gerbstoff in Gegenwart von überschüssigem Wasser ein Anhydroderivat bilden soll. Es ist aber zu berücksichtigen, dass die primäre Reaktion eine Hydrolyse, eine chemische Einwirkung des Wassers auf den Gerbstoff ist. D. h., von einer Hydrolyse kann man eigentlich nicht reden. Das Wasser wirkt nicht zersetzend, sondern aufbauend. Wird kristallisiertes Tannin in Wasser gelöst, so steigt sein Molekulargewicht auf das Zehnfache. Eine Polymerisation ist wenig wahrscheinlich, eine Kondensation wahrscheinlicher, da das Tannin von reaktiven Gruppen ausschliesslich Hydroxylgruppen enthält. Es würde somit, so merkwürdig es klingt, das Wasser wasserabspaltend wirken. Der folgende Versuch scheint mir tatsächlich für diese Annahme zu sprechen. Kristallisiertes Tannin wurde dreimal nacheinander in Alkohol gelöst und die Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Es trat keine Gewichtsveränderung ein, wogegen derselbe Versuch mit Wasser eine Gewichtsabnahme von 5,8% ergab. Der Rückstand war dunkler gefärbt, aber in Wasser noch vollkommen löslich, erst nach mehrwöchentlichem Stehen trübte sich die Lösung. Dass auch die Phlobaphene in wässriger Lösung hohe Molekulargewichte zeigen und dass die Lösungen beim Stehen freiwillig Niederschläge abscheiden, ist schon lange bekannt. Ebenso ist bekannt, dass bei der Hydrolyse des neutralen Chromsulfats nicht nur eine Abspaltung von Schwefelsäure, sondern eine Molekulargewichtserhöhung des Restsalzes stattfindet und dass die Lösung dieses Salzes, nach

teilweiser Neutralisation der abgespaltenen Säure, ebenfalls öfters freiwillige Niederschläge beobachten lässt.

Die erste Phase der Pseudogerbung ist somit eine Hydrolyse des Gerbstoffs, auf welche letzteren das Wasser in derselben Weise einwirkt, wie später die Haut. Die Hydrolyse wird niemals quantitativ verlaufen, es werden immer neben hochmolekularen auch noch niedrigmolekulare Substanzen in der Lösung enthalten sein. In der ersten Phase wird sich ein gewisser Gleichgewichtszustand zwischen Wasser und Gerbstoff einstellen. In der zweiten Phase wird dieser Gleichgewichtszustand durch die hinzutretende Haut gestört, die Hydrolyse erhält einen neuen, derart kräftigen Anstoss, dass die Komplexbildung zu wasserunlöslichen Produkten führt, welche sich auf die Haut ablagnern. Bringt man aber das Produkt in reines Wasser, so wird das Gleichgewicht zwischen Haut und Gerbstoff wiederum gestört, die Hydrolyse geht zurück und ein Teil des gefällten Gerbstoffs wieder in Lösung. Lässt man dagegen das pseudogare Leder an der Luft liegen, so verdunstet zunächst das Wasser, einschliesslich des durch Quellung aufgenommenen und bei weiterem Lagern tritt eine Erhöhung der W. B. ein. Die Ursache kann wohl wiederum nur eine Wasserabspaltung sein, es fragt sich nur, ob es sich lediglich um eine fortgesetzte Komplexbildung des Gerbstoffs allein handelt — also um eine sekundäre Anhydridbildung, wie sie auch Stiasny zugibt — oder die Haut bei der Kondensation beteiligt ist. Ich habe das letztere angenommen, weil ich glaube, dass ohne chemische Aenderung des Hautmoleküls eine beträchtliche Erhöhung der W. B. überhaupt nicht zu erreichen ist. Ich habe weiter angenommen, dass der chemische Vorgang bei der Phlobaphen- und bei der Chromgerbung ein verschiedener ist und zwar aus folgenden Gründen. Bei der Chromgerbung nimmt die Haut ausser dem basischen Chromsalz auch noch Schwefelsäure auf und diese Schwefelsäure verzögert die, in der zweiten Phase eintretende echte Gerbung. Wird sie durch schwache Alkalien (Borax etc.) beseitigt, so wird dadurch ohne Weiteres eine W. B. des Chromleders von über 90% erzielt. Durch diese Beseitigung werden aber, vom chemischen Standpunkt aus gesprochen, basische (stickstoffhaltige) Gruppen der Haut in Freiheit gesetzt, welche somit sehr wahrscheinlich an dem Vorgang der echten Gerbung beteiligt sind. Auch die Existenz des Hexaharnstoff-Chromchlorids spricht dafür, dass basische Chromsalze und amphotere, stickstoffhaltige Substanzen gemeinsam in eine Komplexbildung eintreten können und da schliesslich auch noch eine verhältnismässig geringe Menge Chromsalz genügt, um die Haut in Leder überzuführen, so liegt die Vermutung nahe, dass die zweite Phase der Chromgerbung wie jede echte Gerbung ein Kondensationsprozess ist und dass zu dem abgespaltenen Wasser die basischen Gruppen der Haut den Wasserstoff, der Gerbstoff den Sauerstoff liefern. Bei der Phlobaphengerbung dagegen nimmt die Haut verhältnismässig sehr viel Gerbstoff auf, trotzdem steigt auch bei langem Lagern die W. B. niemals hoch. Ferner hat man es in den Phlobaphenen mit organischen, sauerstoffreichen, anhydridartigen Körpern zu tun, so dass ich ihre Einwirkung auf die Haut mit derjenigen des Essigsäureanhydrids in Beziehung gebracht habe. Auch dieses tritt mit der Haut in chemische Reaktion, ohne aber richtiges Leder zu liefern, auch steigt die W. B. kaum über 50%. Ich schloss daraus, dass in beiden Fällen zwar auch eine

Kondensation zwischen Haut und Gerbstoff eintritt, dass zu dem austretenden Wasser auch der Gerbstoff den Sauerstoff liefert, dass aber der Wasserstoff nicht von den basischen, sondern von den sauren Gruppen des Hautmoleküls stammt. Ich gebe aber zu, dass meine vorstehenden Ausführungen über die Pseudogerbung in der Hauptsache auf Analogieschlüssen beruhen und daher einer weiteren experimentellen Begründung bedürftig sind.

Bei jeder Art von Gerbung würde es sich somit um Kondensationsprozesse handeln. In der Tat ist ja auch die Kondensation eine der mildesten Formen chemischer Reaktion, deren auch hochmolekulare Körper noch fähig sind. Man braucht nur an den Aufbau der Polypeptide, sowie daran zu denken, dass auch die Haut selbst ein Kondensationsprodukt, ein Polyanhydrid von Aminosäuren ist. Ganz kurz lässt sich meine Gerbethorie folgendermassen ausdrücken. Jede Art von Gerbung beruht auf einer Kondensation zwischen Haut und Gerbstoff. Bei der echten Gerbung findet diese Kondensation direkt statt, bei der Pseudogerbung kondensiert sich der Gerbstoff zunächst mit sich selbst und dann erst mit der Haut.

Zum Schluss möchte ich noch auf den Einfluss der Wissenschaft, speziell der Chemie, auf die gerberische Technik kurz zu sprechen kommen.¹⁴⁾ Dieser Einfluss ist m. E. bis jetzt nur ein sehr geringer. Als Beweis für das Eindringen der Wissenschaft in die Lederindustrie wird häufig die Einführung der Gerbextrakte genannt. Aber es gehört wenig Wissenschaft dazu, um einzusehen, dass es rationell, weil für den Gerber billiger und bequemer ist, wenn er nach dem Prinzip der Arbeitsteilung einen anderen die Gerbmateriellen zerkleinern und ausziehen lässt. Ungleich wichtiger als die Einführung der Extrakte war diejenige der Chromgerbung. Aber das, an sich einfache Einbadverfahren hat Knapp schon vor 50 Jahren gekannt. Das Zweibadverfahren mit seiner Reduktion sieht schon etwas mehr nach Chemie aus, aber es verschwindet mehr und mehr wieder. Niemand wird leugnen, dass die Lederindustrie im Laufe der letzten Jahrzehnte enorme Fortschritte gemacht hat, aber sie liegen in der Hauptsache auf maschinellem Gebiet, in der Entwicklung zum Grossbetrieb. An Patenten fehlt es natürlich nicht, auch nicht an solchen auf neue Gerbeverfahren, aber ein tatsächlich neues, auf Grund wissenschaftlicher Versuche ausgearbeitetes, mit Erfolg in die Praxis eingeführtes und sich darin dauernd haltendes Gerbeverfahren gibt es bis heute nicht. In den letzten Jahren hat die Naphtolgerbung von sich reden gemacht. A. Weinschenk¹⁵⁾ hat sich ein Verfahren der kombinierten Gerbung mit Naphtolen und Aldehyden schützen lassen. Stiasny¹⁶⁾ behauptet, dass bei diesem Verfahren lediglich der Formaldehyd gerbend wirkt, ich glaube aber, dass er hierbei nicht ganz im Rechte ist. Auf Grund einer Arbeit von Wake und Ingle¹⁷⁾ ist anzunehmen, dass das β -Naphtol sich gegen Wasser wie die m-Polyphenole, das α -Naphtol dagegen wie die o-Polyphenole verhält, d. h. dass ersteres bei der Hydrolyse keinen aktiven Sauerstoff (infolge Chinonbildung) liefert, wohl aber das letztere.

¹⁴⁾ Die Arbeit Joh. v. Schröders wurde mit dem Epitheton: Wichtig für jeden Gerber! angepriesen.

¹⁵⁾ D. R.-P. 184 449, 185 050; Chem.-Ztg. 1907, 549; 1908, 266, 509.

¹⁶⁾ Der Gerber 1907, 185; Chem.-Ztg. 1908, 883, 586.

¹⁷⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1908, 315.

Es dürfte somit dem α -Naphthol eine gerbende Wirkung zukommen. In dieser Ansicht bestärkt mich, dass die Gegenversuche Stiasnys ausschliesslich mit β -Naphthol angestellt sind, sowie, dass nach Angabe des Erfinders das α -Naphtholleder sich an der Luft braun färbt, das β -Naphtholleder nicht. Angesichts der geringen Wasserlöslichkeit des α -Naphthols wird aber seine gerbende Wirkung nur eine minimale sein und da dem α -Naphtholleder die Fällung durch Phlobaphene fehlt, so wird es lohgares Leder kaum ersetzen können.

Ein Vergleich der Gerberei mit der Färberei liegt nahe. Auch hier ist über die chemische Natur der Färbobjekte: Wolle, Seide, Baumwolle nur wenig bekannt, auch hier wird noch darüber gestritten, ob der Färbvorgang ein chemischer oder ein physikalischer Prozess ist, trotzdem hat die Chemie ungleich mehr Befruchtung der Praxis gebracht, als in der Lederindustrie. Neue Farbstoffe werden in grosser Zahl in den wissenschaftlichen Laboratorien der Farbenfabriken synthetisch dargestellt, in den Färbereilaboratorien auf ihre Eigenschaften geprüft und im günstigen Falle samt dem dazu gehörigen Färbverfahren dem praktischen Färber in die Hand gegeben. Ferner sind auch in der praktischen Färberei eine grosse Anzahl wissenschaftlich gebildeter Chemiker tätig und mit allen Einzelheiten von verschiedenen Färbverfahren aufs innigste vertraut. Anders in der Lederindustrie. Zwar steigt auch hier die Anzahl der Chemiker, aber ihre Tätigkeit liegt grösstenteils auf dem analytischen Gebiet, während der Betrieb nach wie vor in den Händen des praktischen Gerbers ruht. Erst wenn hier eine Aenderung eingetreten ist, wenn der Chemiker sich auch den Betrieb erobert hat, ist die Möglichkeit vorhanden, dass auch rein theoretische Arbeiten der Praxis direkten Nutzen bringen. Dabei braucht kaum besonders betont zu werden, dass es mit der Wissenschaft allein nicht getan ist, dass vielmehr praktische und kaufmännische Veranlagung zum mindesten ebenso wichtig sind. Immerhin darf man hoffen, dass die zahlreichen Fälle, bei denen heute noch Probieren über Studieren geht, sich mit Hilfe der Wissenschaft vermindern liessen.

Extracts from	Auszüge aus anderen	Extraits
other Journals:	Zeitschriften:	d'autres journaux:

(Pharmazeutische Zentralhalle, No. 35. Jahrgang XLIX.)

Ein neues Reagens auf Aldehyde, besonders Formaldehyd
 stellt Feder in folgender Weise dar: 20 g Quecksilberchlorid werden zu 1 l in Wasser aufgelöst und anderseits werden 100 g Natriumsulfit und 80 g Aetznatron ebenfalls zu 1 l in Wasser gelöst. Beim Gebrauch werden gleiche Volumen beider Lösungen gemischt und zwar wird die alkalische Sulfitlösung unter Umschwenken schnell zu der Quecksilberlösung hinzugefügt. Es resultiert eine völlig klare Lösung in der einigermaßen beträchtliche Mengen Aldehyd augenblicklich eine Abscheidung von metallischem Quecksilber hervorrufen. Es geben z. B. 0,05 mg Formaldehyd in 10 ccm Reagens nach 1 bis 2 Minuten noch eine recht deutliche Reaktion. Mit Ammoniumsalzen gibt die Quecksilberlösung allerdings auch einen Niederschlag, doch ist derselbe weiss gefärbt und mit dem durch Aldehyde erzielten grauen Niederschlag von metallischem Quecksilber nicht zu verwechseln. Wie Aldehyde verhält sich natürlich auch

Trauben Zucker. Zur quantitativen Bestimmung des Formaldehyd lässt sich die Reaktion nach den Versuchen des Verfassers ebenfalls verwenden, wenn man das abgeschiedene metallische Quecksilber vorsichtig abfiltriert, anschwächt und im trockenen Luftstrom vom Wasser befreit. F. G.

(Pharmazeutische Zentrallhalle No. 34, 50. Jahrgang.)

Die Konservierung von Eigelb erfordert einen Zusatz von mindestens 13 bis 14% Kochsalz, wodurch aber das Eigelb für manche Zwecke unverwendbar wird. Zusätze von Borsäure sind für die Leder- und die Nahrungsmittelindustrie nicht anwendbar.

Nach Versuchen von M. Riegel beruht die leichte Verderblichkeit des Eigelbs auf seiner Alkalinität. Man kann deshalb nach dem D. R.-P. 207 166 die Konservierung in der Weise vornehmen, dass man dem Eigelb soviel einer 5%igen Milchsäurelösung zusetzt, bis es deutlich sauer reagiert, und dann 5 bis 6% Kochsalz hinzufügt. An Stelle der Milchsäure kann man auch eine andere indifferente Säure, wie Phosphorsäure oder dergl., verwenden. F. G.

(Pharmazeutische Zentrallhalle No. 34, Jahrgang XLIX.)

Ueber ein verbessertes Verfahren zur Zuckerbestimmung hat F. Mayezima eine grössere Arbeit veröffentlicht. Aus dieser geht hervor, dass man zur Ausführung des Verfahrens folgender Lösungen bedarf:

1. Eine Kupfersulfatlösung, welche durch Lösung von 39.2704 kristallisiertem Kupfersulfat in Wasser und nachfolgendem Verdünnen zu 1 L. bereitet wird. 1 ccm dieser Lösung enthält 0.01 g Kupfer.
2. Fehling'sche Kupfersulfatlösung, enthaltend 69.278 g Kupfersulfat in 1 L; 25 ccm dieser Lösung entsprechen 0.441 g Kupfer.
3. Allihn'sche Alkalilösung. Man löst 346 g Seignette-Salz und 250 g Aetzkali in Wasser auf und verdünnt zu 1 L.
4. Eine Kaliumcyanidlösung. 10 ccm dieser sollen 10 ccm der Kupfersulfatlösung, welche mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit versetzt sind, gerade entfärben.

Zur Ausführung kocht man in einem 300 ccm-Masskolben eine Mischung aus 30 ccm Fehling'scher Kupfersulfatlösung, 30 ccm Allihn'scher Alkalilösung und 60 ccm Wasser, worauf man 25 ccm der zu prüfenden Zuckerlösung hinzufügt. Nach 2 Minuten langem Kochen kühlt man ab und füllt mit Wasser genau bis zur Marke auf. Nach dem Absetzen des ausgeschiedenen Kupferoxyduls — nötigenfalls wird filtriert — pipettiert man 50 ccm der klaren Lösung in ein Recherglas ab. Diese Lösung wird schwach mit Salpetersäure angesäuert, darauf mit Ammoniakflüssigkeit wieder alkalisch gemacht und mit Kaliumcyanidlösung bis zur Entfärbung titriert. F. G.

(Pharmazeutische Zentrallhalle No. 37, Jahrgang XLIX.)

Ueber eine Farbenreaktion auf Formaldehyd berichtet L. Golodetz. Trägt man einige Körnchen Benzoylperoxyd in 10 bis 12 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure ein, so zersetzt sich das Peroxyd unter Verpuffen und Aufsteigen weisser Dämpfe, die nach Benzophenon und Fluorenon riechen. Setzt man zu diesem Gemisch einen Tropfen verdünnter, wässriger Formaldehydlösung zu, so färbt sich die Flüssigkeit sofort blutrot. Die Farbe hält sich lange Zeit und verschwindet nur auf Zusatz von viel Wasser. Die Reaktion ist sehr scharf und es liegt die Grenze für Formaldehyd bei einer Verdünnung von 1 : 2500 (0.04%). F. G.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 416.

Collegium.

9. VII. 1910.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Versammlung der Deutschen Sektion des „I. V. L. I. C.“
am 12. Juni 1910 in den Räumlichkeiten des Technischen Vereins in Frankfurt am Main.

Die bereits am 11. Juni anwesenden Mitglieder hatten sich zu einem Begrüssungsabend im „Kaiserkeller“ vereinigt.

Die Jahresversammlung wurde am 12. Juni im Sitzungszimmer des Technischen Vereins abgehalten.

Anwesend:

- a) 21 ordentliche Mitglieder: Dr. Arnoldi, Weinheim; Dr. Auerbach, Hamburg; Prof. Dr. Becker, Frankfurt a. M.; Dr. Bosch, Feuerbach; Dr. Eberle, Stuttgart; Dr. Höchtlen, Nieder-Ingelheim; Dr. Jablonski, Berlin; Dr. Joedicke, Worms a. Rh.; F. Kohl, Fechenheim; Dr. Kitchel, Butzbach; Dr. Mayer, Bonames; D. Meier, Frankfurt a. M.; E. Müller, Benrath a. Rh.; Dr. Münzesheimer, Bonames; Prof. Dr. Paessler, Freiberg i. Sa.; Prof. Dr. Philip, Stuttgart; Dr. Schmitz, Mülheim a. d. Ruhr; K. Schorlemmer, Worms a. Rh.; Dr. Sichling, Worms a. Rh.; Dr. Wegner, Frankfurt a. M.; G. Wiberg, Pirmasens.
- b) 2 ausserordentliche Mitglieder: Carl Deninger, Lorschach; W. Ostern, Frankfurt a. M.
- c) 9 Gäste: Dr. Abraham, Berlin; Th. Edlund, Simrishamn; Carl Flesch, Frankfurt a. M.; F. Geissler, Piesteritz; Dr.-Ing. Gennerich, Worms a. Rh.; Dr. Klapproth, Nieder-Ingelheim; Franz Merkel, Offenbach a. M.; Dr. Steuer, Neustadt a. d. Hardt; M. Wormser, Frankfurt a. M.

Der Vorsitzende Dr. Becker eröffnet 1/2 10 Uhr die Sitzung und hält nach Begrüssung der Gäste und der erschienenen Mitglieder die Generalversammlung ab. Er gedenkt zunächst der seit der letzten Versammlung verstorbenen Mitglieder, der Herren Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Counciler, Hann.-Münden und Carl Renner, Feuerbach, zu deren Andenken die Anwesenden sich von ihren Sitzen erheben. Dr. Paessler erstattet hierauf den Jahresbericht und führt an, dass die Zahl der ordentlichen Mitglieder der Sektion im Berichtsjahre von 62 auf 68 gestiegen, die der ausserordentlichen Mitglieder von 25 auf 23 gefallen ist, sodass die Gesamtzahl der Mitglieder jetzt 91 gegenüber 87 im Vorjahre beträgt. Er knüpft hieran den Wunsch, dass sich in Deutschland noch mehr Lederindustrielle dem Verein anschliessen möchten, da durch ein gemeinsames Arbeiten der Praxis mit der Theorie der Lederindustrie am meisten genützt wird; bei einer gegenseitigen Aussprache werden mancherlei Anregungen gegeben, die schliesslich gute Früchte

zeitigen. Der Vorsitzende schliesst sich diesem Wunsch an und hofft, dass er in Erfüllung gehen möge. Dr. Philip erstattet hierauf den Kassenbericht, der von den Herren Dr. Eberle und Deninger geprüft und für richtig befunden wird. Dem Vorstand und dem Kassenwart wird einstimmig Entlastung erteilt. Es schliessen sich die Vorstandswahlen an, bei denen die bisherigen Mitglieder des Vorstandes, Prof. Dr. Becker als Vorsitzender, Prof. Dr. Paessler als stellvertretender Vorsitzender und Schriftführer und Prof. Dr. Philip als Kassenwart wiedergewählt werden. Die Gewählten nehmen die Wahl an.

Nach Schluss der Generalversammlung eröffnet der Vorsitzende den wissenschaftlichen Teil der Sitzung und erteilt Dr. Paessler das Wort zu Punkt 1 der Tagesordnung:

Bericht der Analysenkommission der Deutschen Sektion. Der Berichterstatter nimmt Bezug auf seinen in No. 407 u. 408 des „Collegium“ (1910, Seite 157ff.) erschienenen Bericht, in dem namentlich die Prüfung des Zeuthen'schen Verfahrens berücksichtigt worden ist. Er hebt nochmals hervor, dass das Zeuthen'sche Verfahren nicht eine grundsätzliche Aenderung des offiziellen Verfahrens der Nichtgerbstoffbestimmung bedeute, wie häufig angenommen wird, sondern dass sich dieses lediglich auf eine wesentliche Vereinfachung und Verbesserung des Auswasehens des Hauptpulvers für die Nichtgerbstoffbestimmung beschränke; diese Verbesserung, die die Verwendung des bereits chromierten Hauptpulvers voraussetze, müsse mit Freuden begrüsst werden, weil bei ihr viel eher ein quantitatives Arbeiten ermöglicht wird, als es bei dem offiziellen Verfahren der Fall ist. Das Zeuthen'sche Verfahren, das eine gute Uebereinstimmung liefere, bewähre sich vor allen Dingen auch dort sehr gut, wo eine grosse Anzahl von Nichtgerbstoffbestimmungen nebeneinander auszuführen ist. Im übrigen verweist der Berichterstatter auf seinen Bericht, von dem jeder rechtzeitig Kenntnis erhalten hat. Es schliesst sich hieran eine längere Aussprache an, an der sich namentlich die Herren Dr. Jablonski, E. Müller, Dr. Auerbach, Dr. Becker, Dr. Philip, Schorlemmer, Dr. Paessler und Dr. Schmitz beteiligen. Man einigt sich schliesslich dahin, auf der Pariser Konferenz einen Antrag auf allgemeine Einführung des Zeuthen'schen Verfahrens noch nicht zu stellen, daselbst aber zu beantragen, dass die internationale Analysenkommission eine eingehende Prüfung des Zeuthen'schen Verfahrens vornimmt, zugleich wird allgemein das Bedauern darüber ausgesprochen, dass die internationale Analysenkommission diese Prüfung bis jetzt noch nicht vorgenommen hat, obwohl ein dahingehender Antrag von der Deutschen Sektion bereits vor einem Jahre (vergl. Collegium, 1909, Seite 252) gestellt worden ist. Auf Grund von analytischem Zahlenmaterial, das der „Verein der deutschen Extrakt-Fabrikanten“ der Deutschen Sektion zur Verfügung gestellt hat und das den Anwesenden ausgehändigt wird, wurde festgestellt, dass die Nichtgerbstoffgehalte nach der offiziellen Methode bei massgebenden englischen Chemikern bei weitem nicht die Uebereinstimmung zeigen, die nach den Angaben dieser in der Regel erreicht wird. Eine umfängliche Aussprache entwickelt sich über das „Unlösliche“, bei dem die Uebereinstimmung mitunter sehr viel zu wünschen übrig lässt, was nach Ansicht der meisten damit zusammenhängt, dass die Auffassung darüber, ob

die Lösung vollständig klar ist, eine subjektive ist und dass auch im übrigen die Filtration mit der Kerze hinsichtlich der Erzielung befriedigend übereinstimmender Ergebnisse mitunter Schwierigkeiten bereitet. Dr. Jablonski schlägt vor, die Gerbstofflösungen nicht zu filtrieren, sondern zu centrifugieren und die so erhaltenen Lösungen zur Ermittlung des Gesamt-Löslichen zu verwenden. Dr. Paessler hat hiergegen Bedenken, weil der schwerlösliche Gerbstoff sich nicht immer in derselben Form ausscheidet und dies dann beim Centrifugieren auch zu verschiedenen Ergebnissen führen muss und regt an, dass man den von ihm bereits früher gemachten Vorschlag, die Extrakte in Wasser von Zimmertemperatur durch anhaltendes Schütteln zu lösen, prüfen möchte. Er habe gefunden, dass man hierbei Lösungen erhalte, die sich mühelos filtrieren lassen, weil der schwerlösliche Gerbstoff hierbei in einer ganz anderen Form vorhanden ist, als wenn er sich aus der heissen Lösung ausscheidet, und er glaube, dass man auf diese Weise die jetzt bestehenden Schwierigkeiten vielleicht am ehesten umgehen könne. Auf das von Herrn E. Müller geäußerte Bedenken, dass diese Art der Auflösung nicht den bei der Verwendung der Extrakte stattfindenden Verhältnissen entspricht, erwidert Dr. Paessler, dass dies in gewissem Sinne zutreffe, dass aber auf der anderen Seite eine grosse Anzahl von Extrakten, die jetzt bei der Untersuchung auf heissem Wege gelöst werden, bei der Verwendung kalt aufgelöst werden, was also auch nicht den Verhältnissen im Betrieb entspreche. Er führt ferner an, dass er in der letzten Zeit bezüglich des Unlöslichen ganz besondere Schwierigkeiten bei den Ulmo-Extrakten gehabt habe und dass man hierbei zum Ziele und zu übereinstimmenden Ergebnissen nur dann gelangt sei, wenn man das Auflösen bei Zimmertemperatur und durch Schütteln vorgenommen habe. Dr. Paessler teilt zum Schluss noch eine Erfahrung mit, die, wie sich bei der Aussprache hierüber herausstellt, auch in anderen Laboratorien gemacht worden ist. Zu gewissen Zeiten, namentlich bei Eintritt der warmen Jahreszeit, zeigen die Nichtgerbstoffbestimmungen ganz plötzlich eine schlechte Uebereinstimmung, obwohl genau nach Vorschrift, namentlich auch bezüglich der Temperatur, gearbeitet wird und man findet neben normalen Werten sehr hohe Nichtgerbstoffgehalte; zufälligerweise können sich bei der doppelten Ausführung zwei zu hohe, dabei aber übereinstimmende Werte ergeben, was natürlich zu einem zu niedrigen Gerbstoffgehalte führen müsse. Diese Erscheinung wiederhole sich gewöhnlich alljährlich, dauere einige Tage an und verliere sich ganz von selbst, ohne dass man die wahre Ursache habe feststellen können.

Punkt 2. Dr. Sichling berichtet über die Untersuchung des lohlgaren Leders, worüber demnächst ein ausführlicher Bericht im Collegium erscheinen wird. Es schliesst sich hieran eine umfängliche Aussprache an, an der sich namentlich die Herren Dr. Jablonski und Dr. Paessler beteiligen. Letzterer führt an, dass die kürzlich von Dr. Parker gemachte Angabe, dass dem von Schröder'schen Verfahren der Lederanalyse ein grundsätzlicher Fehler anhafte, indem die löslichen Mineralstoffe bei der Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse doppelt aufgeführt würden, nicht richtig sei, da nach den von Schröder'schen Angaben bei den auswaschbaren Stoffen die Mineralstoffe stets in Abzug gebracht werden; ferner hebt er hervor, dass aus den Ergebnissen der Lederanalyse nur dann weitergehende Schlüsse gezogen werden dürfen, wenn ein sehr sorgfältig gezogenes Durchschnittsmuster zur Unter-

suchung gelange, und macht nähere Mitteilungen über die Art der Musterziehung bei Leder. Es wird hierauf beschlossen, die Analyse des lohgareren Leders auf die Tagesordnung der Pariser Konferenz zu setzen und daselbst zu beantragen, dass die Ausführung nach den von Schröder'schen Vorschlägen erfolge, über die Dr. Sichling berichtet hat.

Punkt 3: Dr. Paessler gibt zunächst bekannt, dass es ihm vorläufig nicht möglich ist, über den von ihm angemeldeten Gegenstand „Ueber die Zuckergehalte der Gerbmateriale und Gerbeextrakte“ zu sprechen, da die hierfür erforderlichen Unterlagen noch vervollständigt werden müssen, und dass er anstatt dessen einige Mitteilungen über „Verfälschungen des Sumachs“ machen wird. Er führt hierbei aus, dass die Verfälschungen des Sumachs mit anderen Blättermaterialien, namentlich mit *Pistacia Lentiscus* und mit *Tamarix africana*, nicht nur eine Erniedrigung des Gerbstoffgehaltes bewirkten, sondern auch noch einen anderen wesentlichen Nachteil hätten. Während ein unverfälschter Sumach ein sehr hellfarbiges Leder liefere, das unter dem Einflusse des Lichtes nur wenig nachdunkle und überhaupt seine Farbe fast gar nicht verändere, verhalten sich die genannten Verfälschungsmittel und auch die verfälschten Sumachs im Gegensatz hierzu sehr ungünstig, indem die damit gegerbten Leder im Lichte ganz bedeutend dunkler werden, was natürlich unerwünscht sei. Es seien deswegen die Verfälschungen des Sumachs mit anderen Blättermaterialien und dergl. auch aus diesem Grund zu verurteilen.

Der Vorsitzende teilt mit, dass Punkt 4 der Tagesordnung „Das Wesen der Gerbung“ leider ausfallen muss, da der Berichterstatter Dr. Fahrion durch Krankheit in der Familie am Erscheinen verhindert ist.¹⁾

Ueber Punkt 5 „Die Reinigung von Abwässern aus der Chromgerberei“ berichtet Dr. Becker ausführlich. Da dieser Bericht demnächst als Aufsatz im „Collegium“ erscheinen wird, so soll hierauf verwiesen werden. Der Vortragende hebt besonders hervor, dass bezüglich der Reinigung der industriellen Abwässer von der Gewerbepolizei mitunter Forderungen gestellt werden, die überhaupt nicht erfüllt werden können, weil sie praktisch nicht durchführbar sind oder weil die Kosten der Reinigung derart sind, dass der Betrieb unwirtschaftlich wird. Es sei dringend zu wünschen, dass die betreffenden Behörden in dieser Beziehung den Verhältnissen der Industrie besser Rechnung trügen.

Ausserhalb der Tagesordnung macht Herr Merkel noch einige Mitteilungen über ein „Einfaches Verfahren zur Bestimmung der Basizität von Chromgerbebrühen mit Hilfe eines Tüpfelverfahrens“, worüber demnächst im „Collegium“ ausführlich berichtet werden wird.

Nachdem der Vorsitzende den Berichterstattern den Dank der Versammlung ausgesprochen hatte, wurde die Versammlung $1\frac{1}{3}$ Uhr geschlossen.

¹⁾ Der Bericht ist inzwischen im Collegium erschienen; siehe Collegium No. 415, S. 249.

Beitrag zur Kenntnis der Gerbstoffe. III.¹⁾²⁾

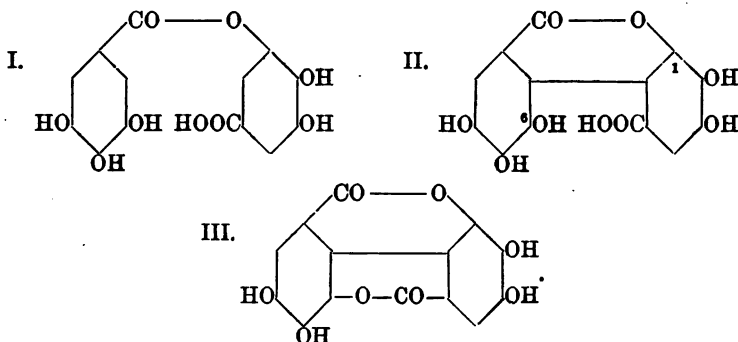
Ueber Ellagen-gerbsäure.

Contribution to our knowledge of the Tannins, III. On Ellagitanic acid. — Contribution à la connaissance des matières tannantes, III. Sur l'acide ellagotannique.

Von M. NIERENSTEIN.

Die Ellagengerbsäure, $C_{14}H_{10}O_{10}$ (Löwe)³⁾ kommt in einer Reihe von Pflanzen vor⁴⁾ und unterscheidet sich von der Ellagsäure durch ihre Löslichkeit in Wasser und Alkohol. Bei längerem Kochen mit Wasser liefert sie Ellagsäure; die Ellagengerbsäure wird demnach entweder als Glucosid der Ellagsäure oder als Kondensationsprodukt der Ellagsäure und Gallussäure aufgefasst⁵⁾. Von anderer Seite wird ihre Existenz überhaupt bezweifelt und die Ellagengerbsäure als kolloidal gelöste Ellagsäure betrachtet⁶⁾.

Die nähere Erforschung dieser amorphen Substanz schien insofern von Interesse, als die Ellagengerbsäure vielleicht mit dem Leukotannin im genetischen Zusammenhange stehen könnte und so vielleicht den Mechanismus der Bildung von Purpurotannin aufklären dürfte⁷⁾. Versuche, diese Gerbsäure im krystallisierenden Zustand zu erhalten, sind bisher fehlgeschlagen, und es ist mir erst vor kurzem gelungen, die Ellagengerbsäure durch öfteres Carboäthoxyliren und Verseifen mittels Pyridin nach der Emil-Fischerschen Methode⁸⁾ rein zu erhalten. Das so gereinigte Produkt krystallisiert aus Pyridin und Essigsäure und erwies sich als das Diglucosid der Luteosäure (II), des intermediären Produkts der Oxydation von Digallussäure (Tannin) (I) zu Ellagsäure (III).



¹⁾ Nach gütigst vom Verfasser eingesandtem Sonderabdruck aus den Berichten der Deutsch. Chem. Ges., Jahrg. XXXXIII. (1910) Heft 7, S. 1267.

²⁾ Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 40, 4575 (1907); 42, 353 (1909), und Collegium 1908, S. 22; 1909, S. 161.

³⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. (Fresenius) 14, 40 (1876).

⁴⁾ Löwe l. c.; Trimble und Peacock, Amer. Chem. Journ. 15, 344 (1893); Biolibeschsky, Pharm. Journ. 22, 3 (1900); A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. 69, 1807 (1896); A. G. Perkin und Nierenstein, ibid. 87, 1492 (1905), und Collegium 1905, S. 379.

⁵⁾ A. G. Perkin und Nierenstein, l. c.

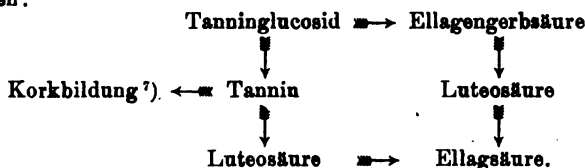
⁶⁾ H. R. Procter, Leather Industries Laboratory Book, p. 136 (1908).

⁷⁾ Nierenstein, Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 42, 1122 (1909), und Collegium 1909 S. 269.

⁸⁾ Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 41, 2885 (1908); Ann. d. Chem. 372, 32 (1910); vergl. auch Nierenstein, Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 43, 628 (1910), u. Collegium 1910, S. 213.

Was nun die Stellung der Zuckerreste in der Luteosäure anbetrifft, so ist es sehr wahrscheinlich, dass der eine Rest in der Hydroxylgruppe 6 verankert ist¹⁾. Ellagengerbsäure wird nämlich beim Erwärmen mit 10% Natriumcarbonatlösung und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure unverändert zurück erhalten. Dagegen geht Luteosäure, in der die Hydroxylgruppe frei ist, unter denselben Bedingungen glatt in Ellagsäure über²⁾. Zweifelhaft dagegen ist die Stellung des zweiten Zuckerrestes, da die Ellagengerbsäure mit Eisenchlorid Grünfärbung gibt, was auf zwei ortho-ständige Hydroxyle schliessen lässt³⁾.

Obwohl diese Mitteilung keinesfalls die Bildung des Purpurotannins aufklärt, so liefert sie einen interessanten Beitrag zur Physiologie der Gerbstoffe. Sieht man nämlich dieselben als Vehikel des Zuckers in der Oekonomie der Pflanze an⁴⁾ so kann man sich die „Blume“ resp. Ellagsäurebildung⁵⁾ und Verwendung der Gerbstoffe im Verkorkungsprozess⁶⁾ chematisch folgendermassen denken:



Es handelt sich also bei diesen Vorgängen um die Bildung in Wasser unlöslicher Produkte (Entgiftungsmechanismus im pflanzlichen Organismus) nach erfolgter Ablagerung des Zuckers. Diese Annahme wird um so wahrscheinlicher, als ich neben der Ellagsäure in den Myrobalanen auch das Tanninglucosid, Tannin, Luteosäure und Ellagengerbsäure nachgewiesen habe⁸⁾.

Experimenteller Teil.

Carboäthoxylierung der Ellagengerbsäure und darauf folgende Verseifung.

10 g Myrobalanen-Ellagengerbsäure — nach Löwe dargestellt und durch Dialysieren gegen viel Wasser gereinigt — werden in 150 ccm 2-n.

¹⁾ Dieser Bezeichnung liegt das von Herzog und Pollak (Monatsh. f. Chem. 29 263 [1908]) vorgeschlagene Schema für Ellagsäure und andere ähnliche Verbindungen zugrunde.

²⁾ Nierenstein, Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 41, 3015 (1909); 42, 353 (1909), und Collegium 1908, S. 22; 1909, S. 161.

³⁾ Wir haben es hier mit einem Gerbstoff der Pyrogallol-Reihe, der mit FeCl, Grünfärbung gibt, zu tun. Diese Beobachtung ist einseitig allein stehend und von Bedeutung für die Klassifikation der Gerbstoffe. Vergl. M. Nierenstein, Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 40, 4575 (1907) und Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden (Abderhalden) 2, 996 (1909).

⁴⁾ Czapek, Biochemie der Pflanzen 2, 587 1906.

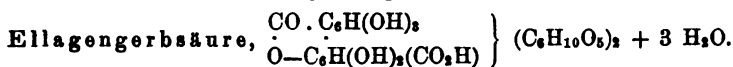
⁵⁾ Nierenstein, Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 41, 3015 (1909).

⁶⁾ Drabble und Nierenstein, Biochem. Journ. 2, 96 (1907); Nierenstein und Webster, Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 41, 80 (1908) und Collegium 1907, S. 179; 1908, S. 61.

⁷⁾ Da es mir bisher niemals gelungen ist, Zucker im Kork nachzuweisen, so nehme ich die Verkorkung erst in diesem Stadium des Metabolismus der Pflanze an.

⁸⁾ Nierenstein, Collegium 1905, 21; ibid. 1906, 197; Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 42, 358 (1909); Chem.-Ztg. 33, 87 (1909); bezügl. der Wanderung der Gerbstoffe vergl. Czapek, l. c.

Kalilauge durch längeres Schütteln gelöst, filtriert und mit 8 g chlorameisensaurem Aethyl in zwei Portionen versetzt (lebhaftes Schütteln!). Nachdem der stechende Geruch des Esters verschwunden ist, werden weitere 75 ccm 2-n. Kalilauge und 4 g chlorameisensaures Aethyl hinzugefügt. Man hat dann letzteres im Ueberschuss, und sein charakteristischer Geruch verschwindet erst in 3—4 Stunden. Hierauf wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und filtriert. Erwärmt man den Niederschlag mit Pyridin — es empfiehlt sich, das Pyridin mit Wasser (1:2) zu verdünnen, so scheidet sich unter lebhafter Kohlensäure-Entwicklung die freie Säure aus. Auch hier, wie beim Tannin empfiehlt es sich, die Carboäthoxylierung 2—3-mal zu wiederholen.



Die so durch Carboäthoxylieren gereinigte Säure krystallisiert aus Pyridin und Essigsäure (1:1) in schwach gelblich gefärbten Nadeln, die zwischen 329—336° schmelzen und bei 300—306° zu sintern beginnen¹⁾. Die Gerbsäure wird von Gelatinelösung gefällt und von Hautpulver quantitativ gebunden. Zwei Analysen nach der Hautpulver-Methode ergaben: 99.7 und 98.4% Gerbstoff. Mit Salpetersäure gibt sie die für Ellagsäure charakteristische Griessmeyersche Reaktion. Die Säure ist optisch-aktiv.

1.0898 g Substanz in 200 ccm Wasser gelöst. Drehung im 2.24-dm-Rohr bei 17° im Natriumlicht 2.17°, mithin

$$[\alpha]_{\text{D}}^{17} = + 18.02^\circ.$$

Bei 110° getrocknet (3 Stunden), verliert die Säure 3 Mol. Krystallwasser.

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_{19} + 3 \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 7.73. Gef. H_2O 7.21.

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_{19}$. Ber. C 48.47, H 4.34.
Gef. „ 48.91, 48.72, „ 5.12, 4.82.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Ellagsäure.

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_5$. Ber. C 55.62, H 1.98.
Gef. „ 55.11, „ 2.21.

1.2360 g Ellagengerbsäure gaben 0.5436 g Ellagsäure. — 1.7326 g Ellagengerbsäure gaben 0.7710 g Ellagsäure.

Ber. Ellagsäure 48.44. Gef. Ellagsäure 43.09, 45.09.

Beim Erwärmen mit 10% Natriumkarbonatlösung und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure erhält man die unveränderte Ellagengerbsäure.

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_{19}$. Ber. C 48.47, H 4.34.
Gef. „ 47.91, „ 4.03.

Einwirkung von Emulsin auf Ellagengerbsäure.

3 g Ellagengerbsäure, in 800 ccm Wasser gelöst, werden mit Emulsin (6 g in 300 ccm Wasser suspendiert) bei Laboratoriumstemperatur drei Tage

¹⁾ Der Schmelzpunkt der Ellagengerbsäure ist ziemlich unscharf und schwankend, auch wird er weder durch öfteres Umkrystallisieren, Trocknen und langsames oder schnelles Erhitzen beeinflusst. Die erhaltenen Schmelzpunkte waren: 1. schnelles Erhitzen: 329—334° (sintert 307°), 334—336° (sintert 302°), 333—336° (sintert 300—302°) und 334—336° (sintert 301—302°); 2. langsames Erhitzen: 331—333° (sintert 302—306°), 333—335° (sintert 298—302°), 329—334° (sintert 300—304°), 332—334° (sintert 301—303°) und 330—333° (sintert 302—303°).

lang stehen gelassen. Der sich hierbei abscheidende Niederschlag wird über das Chinolinsalz gereinigt und die freie Luteosäure aus Pyridin und Essigsäure krystallisiert. Schmp. 337—340°.

$C_{14}H_8O_6$. Ber. C 51.02, H 2.42.

Gef. „ 50.71, „ 2.58.

Beim Erwärmen mit 10% Natriumkarbonatlösung entsteht Ellagsäure.

$C_{14}H_8O_6$. Ber. C 55.62, H 1.98.

Gef. „ 55.44, „ 2.16.

Bristol, Chem. Laborat. der Universität.

Extracts from
other Journals:

Auszüge aus anderen
Zeitschriften:

Extraits
d'autres journaux:

(Pharmazeutische Zentralhalle, No. 32. Jahrgang XLIX.)

Die Blätter der Hainbuche (*Carpinus Betulus*) enthalten nach den Untersuchungen von K. Alpers weder Glykoside noch Alkaloide. Dagegen ist sowohl in den frischen, wie auch in den getrockneten und sogar in den im Herbst verwelkenden Hainbuchenblättern ein Gerbstoff vorhanden, der sehr leicht, zum Teil schon beim Anziehen der Blätter mit 40% Weingeist Ellagsäure abspaltet. Ellagsäure ist sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln und wird ausser von Weingeist nur noch von Methylalkohol und Aceton in einigermaßen bemerkenswerten Mengen gelöst. Die Ellagsäure verkohlt erst bei 450 bis 480° C., ohne vorher zu schmelzen. Die Kristallform der Ellagsäure wechselt, dem Anschein nach bestanden die unter dem Mikroskop betrachteten Präparate des Verfassers aus kurzen rhombischen Prismen und langen prismatischen Nadeln. Die Konstitution der Ellagsäure ist nicht sichergestellt, die meiste Wahrscheinlichkeit hat die Formel Graebe's, der die Ellagsäure auffasst als das Dilacton der Hexaoxybiphenyldikarbonsäure. Der Hainbuchenblättergerbstoff hat sehr viel Ähnlichkeit mit der Ellagengerbsäure, er liefert bei der Spaltung ausser Ellagsäure Gallussäure. Eine glykosidische Natur des Gerbstoffes konnte nicht festgestellt werden; durch diesen Umstand unterscheidet sich der Hainbuchenblättergerbstoff wesentlich von dem der Myrobalanen, der Algarobilla und der Dividivischoten. Vorgebildet ist die Ellagsäure in den Hainbuchenblättern nicht, sondern wird immer erst durch Spaltung aus dem Gerbstoff gebildet.

F. G.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Es dürfte viele unserer Leser interessieren zu hören, dass Herr Professor **E. Ahnert**, Dresden, dem Stenographen auf unseren seitherigen Konferenzen, der Titel Regierungsrat verliehen wurde. Wir freuen uns sehr über diese wohlverdiente Auszeichnung des tüchtigen Mannes.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 417.

Collegium.

16. VII. 1910.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Preliminary Business Agenda — Paris Conference.

September 18th — 22nd. 1910.

Opening of Conference by the President.
Welcome to Delegates and Guests.
Award of „Seymour-Jones Prize“.
Minutes of last Conference for signing.
Treasurer's Report.
Reports of Corresponding Secretaries.
Report of Hon. Editor of Collegium.
Place of next Conference.
Election of Officers: — President, Hon. Treasurer, Hon. Secretary.
Proposed enlargement of Executive Committee.
Revision of Rules as to voting etc.
Rules as to election and Conduct of General and Sectional Commissions.
Rules as to Appointment of Referees.
Publication of Amended Statutes and Rules for Analysis.
Other business if any.

Technical Agenda.

Report of International Commission on Tannin Analysis. Prof. H. R. Procter.
Results of German Sectional Commission. Zeuthen's Method. Prof. Dr. Paessler.
Results of French Sectional Commission. A. de la Bruère.
Report on Commission on preservation of Hides and Skins. A. Seymour-Jones.
A new Method of Colour Determination. Prof. H. R. Procter.
Proposed changes in Rules of Sampling. Dr. J. G. Parker.
Proposed Appointment of Referees on Acidity determination in Liquors. Prof. H. R. Procter.
Proposed Appointment of Referees on Control of lime liquors and wetwork. J. T. Wood and Dr. J. Gordon Parker.
Proposed Appointment of Referees on the Practical testing and Detection of mixture in Extracts. Prof. Dr. E. Stiasny.
Formation and Properties of Emulsions. Prof. Dr. Meunier.
Determination of Breaking stress in Belting leather. Prof. Dr. Paessler.
New method for estimation of nitrogen in skins and leather. U. J. Thuau.
Proposed Official Method for Analysis of Leather. Messrs. Meunier, Paessler, Parker.

Cellulose and Tannin. U. J. Thua u.

The estimation of sulphuric acid in leather. Dr. J. G. Parker.

Other business if any.

Dr. J. Gordon Parker,
Hon. Gen. Secr.

Vorläufige geschäftliche Tagesordnung für die Konferenz in Paris.

18. bis 22. September 1910.

Eröffnung der Konferenz durch den Präsidenten.

Begrüßung der Abgeordneten und Gäste.

Verleihung des „Seymour-Jones-Preises.“

Unterzeichnung des Protokolls der letzten Konferenz.

Kassenbericht.

Berichte der korrespondierenden Sekretäre.

Bericht des Ehrenredakteurs des Collegiums.

Wahl des Ortes der nächsten Konferenz.

Vorstandswahl: Präsident, Ehren-Schatzmeister, Ehren-Generalsekretär.

Vorschlag auf Vermehrung der Mitglieder des Exekutiv-Komitees.

Revision der Statuten in bezug auf das Abstimmen, etc.

Satzungen betreffend die Wahl und die Leitung von Kommissionen innerhalb
des Hauptvereins sowie der Sektionen.

Satzungen betreffend die Ernennung von Referenten.

Veröffentlichung der erweiterten Regeln und Vorschriften für die Analysen.

Verschiedenes.

Technischer Teil.

Bericht der internationalen Kommission für die Gerbstoff-Analyse. Prof.
H. R. Procter.

Resultate der Analysen-Kommission der Deutschen Sektion. Zeuthen's Methode.
Prof. Dr. Paessler.

Resultate der Analysen-Kommission der Französischen Sektion. A. de la Bruère.

Bericht der Kommission zum Studium der Konservierung von Häuten und
Fellen. A. Seymour-Jones.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Farbe. Prof. H. R. Procter.

Vorschlag auf Abänderung der Vorschriften für das Musterziehen. Dr. J. G.
Parker.

Vorschlag zur Ernennung von Referenten über die Säure-Bestimmung in
Brühen. Prof. H. R. Procter.

Vorschlag zur Ernennung von Referenten über die Kontrolle der Aescher-
brühen und anderer Brühen aus der Wasserwerkstätte. J. T. Wood
und Dr. J. G. Parker.

Vorschlag zur Ernennung von Referenten über die praktische Prüfung der
Extrakte und die Entdeckung von Zusätzen in Extrakten. Prof. Dr.
E. Stiasny.

Bildung und Eigenschaften der Emulsionen. Prof. Dr. Meunier.

Ueber Reissfestigkeits-Bestimmungen bei Riemenleder. Prof. Dr. Paessler.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffes in Blässen und in Leder.
U. J. Thuaü.

Vorschlag einer offiziellen Methode für die Lederanalyse. Meunier, Paessler,
Parker.

Cellulose und Tannin. U. J. Thuaü.

Die Bestimmung der Schwefelsäure in Leder. Dr. J. G. Parker.

Verschiedenes.

Dr. J. Gordon Parker,
Ehren-Generalsekretär.

Ordre du jour préliminaire pour la conférence de Paris.

Du 18 au 22 Septembre 1910.

Ouverture de la conférence par le président.

Réception des délégués et des invités.

Dédication du prix Seymour-Jones.

Signature du protocole de la dernière conférence.

Rapport du caissier.

Rapports des secrétaires correspondants.

Rapport du rédacteur d'honneur du Collegium.

Choix de l'endroit où doit avoir lieu la prochaine conférence.

Election du président, du trésorier d'honneur et du secrétaire général d'honneur.

Rapport concernant l'augmentation des membres du comité exécutif.

Révision des statuts concernant les élections, etc.

Paragraphes concernant l'élection et la direction de commissions dans le sein
de l'Association même, ainsi que dans les sections.

Paragraphes concernant la nomination de rapporteurs.

Publication des règlements et prescriptions pour les analyses.

Divers.

Partie technique.

Rapport de la commission internationale des analyses de matières tannantes.
Prof. H. R. Procter.

Résultats de la commission des analyses de la section allemande. Méthode
Zeuthen. Prof. Dr. Paessler.

Résultats de la commission des analyses de la section française. A. de la
Bruère.

Rapport de la commission pour l'étude de la conservation des peaux.
A. Seymour-Jones.

Une nouvelle méthode pour la détermination de la couleur. Prof. H. R. Procter.

Proposition pour le changement des prescriptions concernant la prix d'échan-
tillons. Dr. J. G. Parker.

Proposition pour la nomination de rapporteurs sur le dosage des acides dans
le jus. Prof. H. R. Procter.

Proposition pour la nomination de rapporteurs sur le contrôle des pelins et
d'autres bains employés dans le travail de rivière. J. T. Wood et
Dr. J. G. Parker.

Proposition pour la nomination de rapporteurs pour l'examen pratique des
extraits et pour reconnaître des additions faites aux extraits. Prof.
Dr. E. Stiasny.

Formation et propriétés des émulsions. Prof. Dr. Meunier.

Sur la force de résistance des cuirs à courroies. Prof. Dr. Paessler.

Une nouvelle méthode pour le dosage de l'azote dans les tripes et les cuirs.
U. J. Thuau.

Proposition d'une méthode officielle pour l'analyse du cuir. Meunier,
Paessler, Parker.

Cellulose et tannin. U. J. Thuau.

Le dosage de l'acide sulfurique dans le cuir. Dr. J. G. Parker.

Divers.

Dr. J. G. Parker,
Secrétaire général d'honneur.

Rapport de la Commission d'Analyses des Matières Tannantes de la Section Française.

Report of the French section's commission on tanning analysis.
*Bericht der Gerbstoff-Analysenkommission der
Französischen Sektion.*

Par M. de la BRUÈRE.

Travaux de MM. SCHELL, THUAU, de KORSACK et de la BRUÈRE.

(Rapport lu à la réunion de la Section Française, le 14 Mai 1910.)

L'adoption de la nouvelle méthode internationale n'a malheureusement pas fait disparaître les divergences entre les résultats d'analyses d'un même échantillon de matière tannante par différents laboratoires. Le but que s'est proposé la commission a été tout d'abord d'essayer, tout en observant strictement les prescriptions de la Commission Internationale, d'arriver à une meilleure concordance en opérant avec un matériel identique, usant des mêmes produits et suivant rigoureusement le même mode opératoire. Si notre commission n'est pas encore arrivée à obtenir toute la précision désirable, le présent travail montre qu'il est possible d'arriver à des résultats d'une concordance satisfaisante pour le sec total et le soluble total et précise l'origine des écarts trouvés pour le non-tanin.

Dans les premiers essais sur lesquels nous ne nous étendrons pas, nous nous servions tous d'étuves différentes, et c'était là conserver un facteur de variations important. Nous allons donc exposer en détail les seuls essais qui ont suivi sur l'extrait de châtaignier, essais dans lesquels nous avons éliminé ce facteur de variations en nous servant du même appareil.

Les analyses ont été faites suivant les prescriptions générales de l'A. I. C. I. C. et les prescriptions particulières suivantes définissant d'une façon précise :

1° Le matériel à employer;

2° Le mode opératoire à suivre.

Les produits employés :

Kaolin lavé aux acides

Chlorure de chrome cristallisé

Carbonate de soude pur anhydre

Poudre de peau américaine,

étaient de même provenance.

Matériel. — Nous avons employé:

Pour le lavage de la poudre de peau: Un entonnoir en porcelaine émaillée avec disque à trous et à paroi droite (pour filtration à la trompe) d'un diamètre de 100 mm.

Pour les filtrations: Des bougies Berkefeld 130×28 et des filtres Schleicher et Schull, numero 500.

Les solutions à évaporer ont été mises dans des capsules en porcelaine émaillée intérieurement et extérieurement, d'un diamètre de 90 mm et d'une profondeur de 12 mm.

L'étuve bain-marie employée était du type Muencke, à niveau constant avec compartiments séparés pour chaque capsule.

Les capsules sortant de l'étuve étaient placées dans des dessiccateurs Scheibler de 12 cm. de diamètre contenant du chlorure de calcium neuf.

Mode Opératoire. — Les analyses ont porté sur un même échantillon d'extrait de châtaignier et ont été conduites de la façon suivante:

Prélèvement et pesée: L'extrait a d'abord été réchauffé à 50° C., puis agité dans un appareil rotatif pendant un quart d'heure; on a ensuite prélevé environ 13 grammes d'extrait, laissé refroidir le vase couvert contenant le prélèvement, puis procédé à la pesée.

Dissolution: La dissolution a été faite, comme prescrit dans la méthode internationale, en se servant d'eau bouillante.

De la solution obtenue, on a, après refroidissement rapide, prélevé de suite:

50 cmc. pour la détermination du sec total.

100 cmc. pour la détannisation.

Le reste a été porté dans le vase à filtrer où trempait la bougie, que l'on laissait imbiber un quart d'heure avant de mettre la trompe en action.

Filtration: De la liqueur filtrée, 500 cmc. ont d'abord été rejetés; on a ensuite recueilli les 50 cmc. de la solution qui, après évaporation, a donné les solubles totaux.

Préparation de la poudre de peau: La teneur en eau de la poudre de peau employée a d'abord été déterminée et trouvée égale à 13%.

On a pris pour chacune des deux séries d'analyses, A. B. et C. D., quatre fois le poids de poudre correspondant à 6 g 5 de poudre sèche, humecté avec environ 10 fois son volume d'eau, chromé et ensuite agité pendant une heure.

La pâte, portée sur l'entonnoir en porcelaine recouvert d'un linge fin, a d'abord été débarrassée de la plus grande quantité de son eau, puis lavée. Il a été fait quatre lavages pour lesquels il a été employé un volume d'eau de un litre environ. La réaction prescrite à l'aide de la solution à 10% de K^2CrO^4 et de la solution normale de $AgNO^3$ a été obtenue après le troisième lavage.

Chacun de ceux-ci était conduit de la façon suivante:

La pâte étant dans l'entonnoir, on la couvrait d'eau distillée de façon à remplir la capacité libre. Au bout d'un quart d'heure, on mettait en action la trompe et on remplissait de nouveau l'entonnoir avec de l'eau distillée et ainsi de suite.

Les lavages terminés, le pâton était essoré dans le linge fin, de façon à obtenir une humidité d'environ 70 à 75% d'eau, pesé rapidement et divisé par pesées en quatre parties égales qui servaient chacune pour une détannisation.

Détannisation. — A été conduite comme indiqué dans la méthode internationale. Pour chacune des deux séries d'analyses, nous avons fait deux détannisations supplémentaires absolument semblables aux autres, mais en remplaçant : pour l'une le jus par de l'eau distillée, pour l'autre cette substitution ayant été faite en filtrant sans adjonction de Kaolin.

50 cm³ de chacune de ces deux dernières solutions ont été évaporées en vue de déterminer les solubles apportés par les produits; ces déterminations étaient complétées par celle du résidu à 100° (dans une capsule de platine) de l'eau distillée employée.

Evaporation. — A été faite dans les capsules désignées plus haut avec l'étuve indiquée.

Les capsules ont été laissées une heure sur le bain-marie bouillant jusqu'à évaporation à sec, puis 4 heures dans l'étuve, chaque capsule dans un compartiment.

De l'étuve, on portait les capsules dans les dessiccateurs où elles séjournaient 20 minutes et on les pesait rapidement. Après nouveau séjour de une heure dans l'étuve, passage dans le dessiccateur, pesée, etc., jusqu'à poids constant qui était généralement obtenu à la troisième pesée.

Avant chacune des séries d'analyses, les capsules vides étaient mises 4 heures à l'étuve, 20 minutes dans le dessiccateur, puis pesées; et, pour s'assurer qu'elles n'avaient pas varié de poids, les capsules étaient nettoyées après l'opération, séchées 4 heures à l'étuve, mises 20 minutes dans les dessiccateurs et pesées.

En suivant le mode opératoire ci-dessus exposé il a été fait d'abord deux analyses A et B sur des prélèvements, différents, une détannisation à blanc sans Kaolin; pour les 4 détannisations, on a employé 4 doses de poudre de peau lavées en une seule fois.

En comparant ces chiffres, on voit que :

1° Le sec total. — L'écart maximum entre les moyennes de chaque opérateur est de 0,3 %.

2° Les solubles totaux. — L'écart maximum est 0,3 %.

3° Les non-tannins. — L'écart maximum atteint 1,3.

Les chiffres du tableau font ressortir une concordance assez satisfaisante pour le sec total et les solubles totaux. Les différences sont beaucoup plus grandes pour les non-tannins.

Elles proviennent en partie d'ailleurs des solubles apportés par les produits variant de 1 mgr. 8 à 10 mgr. 2, donnant sur les résultats des écarts de 0,3 à 2,1 %

Solubles apportés par les produits sur 50 cm³

	de la Bruère		Schell		Thuau	de Kersak
	Analyses A & B	Analyses C & D	Analyses A & B	Analyses C & D	Analyses A & B	Analyses A & B
Solubles apportés par poudre.	1 mgr 0	1.1	3.0	2.0	7.7	2 mgr 8
— — par Kaolin	0.4	0.4	0.0	0.0	1.7	2.4
— — par eau	0.4	0.4	0.0	0.0	0.8	0.8
— — par les produits	1 mgr 8	1.9	3.0	2.0	10.2	6.0

Les 2 analyses C et D ont été conduites de la même façon :

Comparaison des Résultats.

Le tableau 1 donne pour les analyses A B C D les résultats obtenus par les divers opérateurs.

Extrait de châtaignier.

	Sec total				Solubles totaux					Non tannin					
	de la Bruère	Schell	Thuan	de Korsak	Ecart maxim.	de la Bruère	Schell	Thuan	de Korsak	Ecart maxim.	de la Bruère	Schell	Thuan	de Korsak	Ecart maxim.
A . .	38.9	39.3	39.3	39.1	0.4	38.4	38.4	38.8	38.6	0.4	7.2	7.6	8.3	7.0	1.3
A c . .	38.9	39.3	39.2	39.0	0.4	38.4	38.4	38.7	38.5	0.4	6.9	7.1	6.2	5.9	1.2
B . .	39.0	39.2	39.3	39.1	0.3	38.4	38.4	38.7	38.6	0.3	7.1	7.6	8.3	7.0	1.3
B c . .	38.9	39.2	39.1	39.0	0.3	38.4	38.4	38.6	38.5	0.2	6.7	7.1	6.5	5.9	1.8
C . .	39.0	39.2	—	—	0.2	38.6	38.5	—	—	0.1	7.3	7.5	—	—	0.2
C c . .	38.9	39.2	—	—	0.3	38.5	38.5	—	—	0.0	7.0	7.2	—	—	0.2
D . .	39.0	39.0	—	—	0.0	38.4	38.7	—	—	0.3	7.2	7.7	—	—	0.5
D c . .	38.9	39.0	—	—	0.1	38.3	38.7	—	—	0.4	6.9	7.4	—	—	0.5
Moyenne	39.0	39.2	39.3	39.1	0.3	38.4	38.5	38.7	38.6	0.3	7.2	7.6	8.3	7.0	1.3
Moyenne	39.0	39.2	39.1	39.0	0.2	38.4	38.5	38.6	38.5	0.2	6.9	7.2	6.3	5.9	1.3

c. Résultats corrigés.

Pour faire ressortir l'influence sur les résultats des solubles apportés par les produits, nous avons, dans le tableau I, indiqué au-dessous des chiffres des analyses A, B, C, D, les chiffres correspondants Ac, Bc, Cc, Dc, obtenus.

1° pour le sec total et les solubles totaux, en diminuant du poids résidu obtenu après évaporation, le résidu de l'eau distillée à 100° C.

2° pour les non-tanins du poids résidu obtenu après évaporation le chiffre des solubles apportés par l'ensemble des produits.

Remarque sur la précision des pesées. — Il y a lieu de remarquer qu'il est nécessaire de faire les pesées à moins 1 mgr. près.

En effet, si sur la pesée du résidu de 50 cm³ de solution, on commet une erreur de 1 mgr., l'erreur finale est de 0,15 %.

CONCLUSIONS:

En opérant avec le même matériel, les mêmes produits et en suivant strictement le même mode opératoire, la commission a obtenu des chiffres d'une concordance satisfaisante pour le sec total et le soluble total. Quant aux non-tanins, les écarts sont beaucoup plus considérables; ils sont dus certainement, en majeure partie, au lavage de la poudre de peau, que la Commission se propose d'étudier d'une façon toute spéciale.

Extracts from other Journals:	Auszüge aus anderen Zeitschriften:	Extraits d'autres journaux:
----------------------------------	---------------------------------------	--------------------------------

(Pharmazeutische Zentralhalle No. 6, Jahrgang XLIX.)

Eine neue Eisenreaktion beschreibt O. Lutz. Als Reagenz verwendet er die Protokatechusäure, mit der nicht zu saure Ferrilösungen bläulich-grüne, schwach alkalische rote Färbungen ergeben. Bei einem Ueberschuss von Säure oder Alkali verblassen die Lösungen. Ferrosalze geben keine Färbungen, bei Zusatz von wässrigem Alkali erhält man jedoch die gleiche charakteristische rote Farbe, wie bei den Oxydsalzen. Auch hier stört ein Ueberschuss von Alkali. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist mit derjenigen des Rhodankalium und der Thioglykolsäure etwa gleich. Zur Ausführung der Reaktion setzt man zu der sauren Lösung, die zu prüfen ist, einige Tropfen gesättigter Protokatechusäurelösung und dann im Ueberschuss etwa normale Natriumkarbonatlösung. Die Schwermetalle fallen als basische Karbonate und stören nicht, da man gefärbte Niederschläge abfiltrieren kann. Dies ist ein Vorteil vor den in saurer Lösung anzuwendenden Reagentien. F. G.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 418.

Collegium.

23. VII. 1910.

Émulsion des Matières Grasses.

Emulsion of fatty matters. — Die Emulsion der Fette.

Par MM. L. MEUNIER et MAURY.

Travail présenté à la réunion de la Section Française de l'A. I. C. I. C., le 14 mai 1910.

Un des cas les plus intéressants et d'ailleurs l'un des plus complexes que l'on rencontre dans l'étude des émulsions se rapporte aux matières grasses (matières grasses proprement dites et matières grasses fossiles).

Nous avons entrepris d'examiner cette question dans le but d'éclairer un certain nombre d'opérations industrielles et, en particulier, la préparation et l'application des nourritures grasses utilisées dans la fabrication des cuirs souples chromés ou tannés. Nous publions aujourd'hui les premiers résultats obtenus: nous nous proposons de les compléter ultérieurement.

La formation d'une émulsion d'une matière grasse dépend évidemment:

- 1° De la nature de la matière grasse supposée neutre;
- 2° Des impuretés ou des substances existant naturellement dans la matière grasse;
- 3° De la nature du liquide intergranulaire au sein duquel on veut former l'émulsion.

De cette première communication, qui porte principalement sur les huiles utilisées en tannerie, nous nous sommes proposé, pour élucider le premier point, de montrer l'influence de la tension superficielle des huiles sur leurs propriétés émulsives et, pour éclairer le deuxième et troisième point, d'examiner l'influence des colloïdes et des corps facilement émulsionnables sur la formation des émulsions d'huiles.

Influence de la tension superficielle. — Si on soumet à l'émulsion, dans des conditions rigoureusement identiques, des huiles neutres, on constate que leurs propriétés émulsives ne sont pas rigoureusement les mêmes. Examinons à quoi est due cette différence. Supposons un globule d'huile A pris au sein d'une masse d'eau soumise à l'agitation, de haut en bas, l'émulsion de l'huile se produira d'autant plus facilement que chaque globule tel que A éprouvera moins de difficultés à se partager en deux autres globules plus petits a et a'. Cette séparation se produit progressivement, le globule A commence à s'allonger, puis s'étrangle au milieu, la partie étranglée s'amincit de plus en plus pour finir par disparaître.

Un travail analogue s'effectue ensuite sur chacun des globules a et a' et ainsi de suite.

Le passage de A à la forme (a+a') correspond à une augmentation de surface et les forces s'opposant à une augmentation de surface du globule d'huile s'opposent de ce fait à la manifestation du phénomène d'émulsion.

Or, la tension superficielle à la surface de séparation de l'huile et de l'eau, qui peut être considérée comme sensiblement égale à la différence des tensions superficielles propres de l'huile et de l'eau agit à la façon d'une membrane élastique enveloppant le globule A et s'opposant à toute augmentation de sa surface externe; la tension superficielle à la surface de séparation de l'huile et de l'eau s'oppose donc à l'émulsion et elle s'y opposera d'autant plus que sa valeur sera plus grande. Il est facile de comprendre que le passage de la forme (a+a'), à la forme A, c'est-à-dire la disparition de la forme émulsion se produira d'autant mieux que la tension superficielle à la surface de séparation est plus grande.

Il résulte donc de là qu'une huile s'émulsionnera d'autant plus facilement et que l'émulsion formée sera d'autant plus stable que la tension superficielle de l'huile neutre sera plus faible, toutes choses égales d'ailleurs.

Nous avons donc été ainsi amenés à comparer entre elles les tensions superficielles aux surfaces de séparation des différentes huiles et des différents milieux interglobulaires.

Nous avons adopté pour effectuer ces comparaisons la méthode qui a été employée par Tate pour la mesure des tensions superficielles des différents liquides.

D'après Tate, il existe entre le poids P d'une goutte tombant d'un capillaire vertical de rayon r et la tension superficielle a, la relation

$$P = 2 \pi r a$$

Bien que d'après les recherches de Guye et Perrot (Compt. rend 132, p. 1.043; 1. 35, p. 458; 1. 35, p. 621) cette loi ne soit qu'une première approximation, nous l'avons utilisée de préférence aux autres méthodes plus complexes, attendu que nous nous proposons surtout d'effectuer des comparaisons et non des mesures absolues. Aussi, au lieu de peser des gouttes en vue d'une évaluation numérique de la tension superficielle à la surface de séparation, nous nous sommes bornés à compter le nombre de gouttes s'échappant du capillaire pour un même poids d'huile, la hauteur du liquide dans le capillaire étant toujours la même ainsi que la longueur d'immersion dans le milieu représentant le liquide interglobulaire. En l'espèce, le capillaire était constitué par une petite burette de Mohr graduée dont la partie inférieure était effilée et retournée vers le haut; la position du robinet de la burette était réglée par un repère.

Les nombres de gouttes obtenus dans ces conditions sont inversement proportionnels à la tension superficielle.

Toutes les expériences d'une même série et même des différentes séries ayant été effectuées avec une même burette et, par conséquent, avec le même capillaire, la hauteur de l'huile dans la burette dans toutes les expériences étant la même, la hauteur d'immersion du capillaire dans le liquide interglobulaire étant rigoureusement constante, il en résulte que les chiffres que nous avons obtenus sont parfaitement comparables entre eux.

En opérant à une même température de 21° et en choisissant l'eau comme liquide interglobulaire, nous avons obtenu, pour 1 gr. d'huile:

Huile de pied de bœuf	18 gouttes
Huile d'olives	20 „
Huile de ricin	9 „
Huile de lin	18 „
Huile minérale (D = 0,934).	9 „

Contrairement à ce que l'on pourrait penser, la température n'influe pas d'une manière accusée sur la tension superficielle des huiles; on sait, au contraire, que leur viscosité décroît très rapidement au fur et à mesure que la température s'élève.

Ce que nous avons dit pour la tension superficielle propre des huiles est encore vrai pour la tension superficielle de contact avec l'eau, elle varie peu avec la température.

Voici par exemple les chiffres que nous avons obtenus pour 1 gr. d'huile de pied de bœuf s'écoulant dans les mêmes conditions d'un capillaire dans l'air (tension superficielle propre) à différentes températures. Les variations semblent être dues à des causes d'erreur inhérentes à la méthode et, en particulier, au changement de diamètre du capillaire par dilatation.

Avec un 1^{er} capillaire, nous avons obtenu:

A 20°	48 gouttes
40°	48 „
60°	44 „

avec un 2^e capillaire plus fin

A 20°	256 gouttes
40°	155 „
50°	149 „
60°	142 „

Les sels minéraux qui ont une action si néfaste sur les émulsions faites à la faveur de certains colloïdes comme le savon, favoriseraient au contraire les émulsions lorsque le liquide interglobulaire est constitué par de l'eau pure, en effet, la présence des sels minéraux diminue notablement la tension superficielle de contact.

Les chiffres ci-dessous qui représentent le nombre de gouttes correspondant à 1 gr. d'huile de pied de bœuf à 21° le montrent nettement:

- 1 gr. d'huile tombant dans l'eau pure donne 18 gouttes;
- 1 gr. d'huile tombant dans une solution de sel à 1% donne 19 gouttes;
- 1 gr. d'huile tombant dans une solution de sel à 5% donne 24 gouttes;
- 1 gr. d'huile tombant dans une solution de sel à 10% donne 31 gouttes;

Il faut d'ailleurs tenir compte de ce fait qu'avec les solutions concentrées du sel, la différence de densité entre l'huile et la solution saline influe sur la rapidité avec laquelle les gouttes tendent à se séparer de l'extrémité du capillaire et par conséquent influe sur leur grosseur.

Les solutions aqueuses de sulfocinates alcalins, même à doses relativement faibles, agissent d'une manière très accusée sur la tension superficielle de contact des huiles.

Les tableaux suivants qui correspondent toujours à 1 gr. d'huile de pied de bœuf en rendent compte d'une manière très nette.

1°. Cas de sulforicinate d'ammoniaque neutre

Composition du liquide interglobulaire						Nombre de gouttes
Solution à 5‰ de sulforicinate commercial						29
"	"	10	"	"	"	37
"	"	15	"	"	"	44
"	"	20	"	"	"	50
"	"	25	"	"	"	55
"	"	30	"	"	"	60
"	"	35	"	"	"	68
"	"	40	"	"	"	75
"	"	45	"	"	"	85
"	"	50	"	"	"	107
"	"	55	"	"	"	122
"	"	60	"	"	"	l'huile coule en un filet ininterrompu.

2°. Cas de sulforicinate de soude neutre

Composition du liquide interglobulaire						Nombre de gouttes
Solution à 5‰ de sulforicinate de soude commercial						44
"	"	10	"	"	"	67
"	"	15	"	"	"	85
"	"	20	"	"	"	104
"	"	25	"	"	"	l'huile coule en un filet ininterrompu.

Les résultats obtenus avec les sulforicinates dépendent évidemment du point auquel a été poussé leur neutralisation par l'alcali. Les produits commerciaux ont généralement une légère réaction acide. S'ils renfermaient un excès d'alcali, ce dernier interviendrait pour son compte d'une manière très effective, même à faible dose.

Examinons comment peut être expliquée cette diminution de tension superficielle si accusée.

A notre avis, il faut l'expliquer:

1° Par l'action saponifiante des sulforicinates;

2° Par le caractère colloïdal des solutions de sulforicinates.

Le deuxième point sera étudié plus loin, il nous reste à examiner le premier.

On sait que certaines dérivés sulfoniques organiques possèdent à l'ébullition des propriétés hydrolysantes remarquables; dans les laboratoires, le benzène monosulfonique donne parfois des résultats fort intéressants à ce point de vue. Industriellement, le réactif de Twitchell est employé pour la saponification des matières grasses. La composition de ce réactif, connu sous le nom de

„saponifaire“, est tenue secrète, cependant il semble surtout formé par l'action de l'acide sulfurique sur des acides gras en solution dans la naphthaline. Pratiquement, la matière grasse est mélangée avec 50% de son poids d'eau, 1,5 à 2% de réactif et on porte au bouillon par un tuyau de vapeur percé de trous.

Le départ de l'hydrolyse est activé lorsque l'huile contient des acides gras libres; il subit un retard notable dans le cas où l'on travaille avec des corps gras rigoureusement neutres. Les acides gras libres interviennent alors comme nous l'indiquerons plus loin en donnant une pré-émulsion à grains fins permettant l'émulsion ultérieure de toute la matière grasse et permettant par conséquent au travail d'hydrolyse de s'effectuer sur une surface d'attaque maxima. Dans ces conditions, l'hydrolyse de la matière grasse est complète en 48 heures.

Etant donné ce que nous venons de dire sur le pouvoir hydrolysant du réactif de Twitchell, étant donné également les expériences faites par Lewkovitch (technologie et analyse chimique des huiles, graisses et cires, t. I, p. 66), au moyen des composés sulfoaromatiques, il y a donc lieu d'admettre que dans le cas des sulforicines les composés sulfonés qu'ils renferment exercent une action hydrolysante et saponifiante ne portant, dans les conditions de l'expérience, que sur une pellicule infiniment mince entourant chaque gouttelette d'huile, mais suffisante cependant pour diminuer notablement la tension superficielle du contact.

Cette variation de tension superficielle de contact est beaucoup plus active dans le cas des sulforicines alcalins que dans le cas de l'acide sulfurique libre et dans le cas de divers autres dérivés sulfonés aromatiques.

Voici, par exemple, les chiffres que nous avons obtenus :

1° Avec l'acide sulfurique: ils correspondent à 1 gr. d'huile d'olive tombant dans des liqueurs de plus en plus acides, à la température de 22° C.

Eau pure	20 gouttes
„ „ + 1/10 % d'acide sulfurique à 65° Bé.	21 „
„ „ + 1/5 % „ „ „ „ „	21 „
„ „ + 1/2 % „ „ „ „ „	22 „
„ „ + 1 % „ „ „ „ „	22 „
„ „ + 2 % „ „ „ „ „	25 „
„ „ + 5 % „ „ „ „ „	31 „
„ „ + 10 % „ „ „ „ „	33 „

Cette variation très peu accentuée qui correspond à une hydrolyse peu marquée est cependant suffisante pour déterminer une légère émulsion, peu stable cependant, lorsqu'on agit l'huile d'olive avec une solution d'acide sulfurique.

2° Avec l'acide benzène sulfonique dans les mêmes conditions.

Eau pure	20 gouttes
„ „ 1% C ₆ H ₅ — SO ₃ H	23 „
„ „ 10% „	33 „

3° Avec l'acide benzène sulfonique (sel de sodium).

Eau pure	20 gouttes
„ „ 1% $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$	21 „
„ „ 2% „	22 „
„ „ 5% „	24 „

4° Avec l'acide métabenzène disulfonique (sel de sodium).

Eau pure	20 gouttes
„ „ 1% sel de sodium	22 „
„ „ 5% „ „ „	25 „
„ „ 10% „ „ „	28 „

5° Avec le α naphthol disulfonate de sodium.

Eau pure	20 gouttes
„ „ 1/2% naphthol	21 „
„ „ 1% „	23 „
„ „ 5% „	45 „
„ „ 10% „	62 „

C'est grâce à un phénomène d'hydrolyse lent favorisé par un état de division progressif de la matière grasse que l'on peut arriver à préparer des émulsions stables avec des huiles par une agitation suffisamment prolongée avec de l'eau pure.

Nous verrons plus loin que si l'huile dont on part est légèrement acide, de manière à permettre un commencement d'émulsion de la matière grasse, l'agitation prolongée conduit beaucoup plus vite à la forme émulsion stable.

Signalons enfin que les variations de tension superficielle produites même par les sulforicines sont beaucoup moins intenses que celles produites par les solutions alcalines: nous donnerons plus loin quelques chiffres relatifs à la soude.

Influence des colloïdes sur les émulsions d'huiles.

Nous avons signalé antérieurement que, dans les émulsions, les granules possédaient des dimensions notablement supérieures à celles de micelles. Dès lors, dans une émulsion préparée au sein d'un colloïde, chaque granule exerce une action attractive sur les micelles situés dans sa zone d'action et détermine la formation autour de chaque granule d'un revêtement de micelles qui constitue une gaine protectrice et empêchera les granules de se rejoindre les uns aux autres: de ce fait, l'émulsion d'une huile au sein d'un colloïde présentera toujours une grande stabilité.

D'autre part, le colloïde communique au liquide intergranulaire une certaine viscosité qui tendra à maintenir les granules en suspension et s'opposera à leur mouvement d'ascension. Nous avons vu que le fait, pour une émulsion d'huile, de remonter à la surface du liquide intergranulaire (cas de la séparation de la crème) n'indique pas pour cela que l'émulsion est rompue, cependant, il faut bien admettre que lorsqu'une émulsion de matière grasse vient se réunir à la surface d'un liquide, la distance qui sépare les granules les uns des autres est beaucoup plus faible que lorsque l'émulsion est disséminée dans toute la masse du liquide et il en résulte que la soudure des globules d'huile les uns aux autres devient d'autant plus facile.

Le lait et le jaune d'œuf sont des émulsions de matières grasses se formant à la faveur des matières albuminoïdes colloïdales qu'ils renferment. L'emploi de la gomme, de la gélatine, des décoctions de Lichen Carragheen, etc., dans la préparation des émulsions, s'expliquent comme nous l'avons indiqué ci-dessus.

Action des émulsions fines sur la formation des émulsion d'huiles.

D'après ce que nous avons dit précédemment sur les analogies que présentent les émulsions fines et les colloïdes, il était facile de prévoir qu'en employant une émulsion fine comme liquide intergranulaire on devait favoriser très notablement la stabilité des émulsions de matières grasses.

Si l'émulsion fine formée préalablement possède des grains de diamètre suffisamment faible, ils joueront dans la formation et la stabilité de l'émulsion d'huile un rôle analogue à celui que nous avons indiqué pour les micelles des colloïdes.

En règle générale, il y aura donc avantage soit à émulsionner l'huile au sein d'une pré-émulsion à grains fins, soit d'émulsionner simultanément la matière grasse et la substance destinée à créer les grains fins: dans la majeure partie des cas, le premier mode opératoire est généralement préférable au second.

Un des cas particuliers les plus intéressants à ce point de vue se rapporte à l'émulsion des huiles neutres, au sein d'une émulsion de leurs acides gras dans l'eau ou bien à l'émulsion d'huiles acides dans l'eau.

Il était connu depuis longtemps qu'au point de vue pratique, les huiles grasses contenant des acides gras libres en fortes proportions, comme les huiles tournantes (huiles d'olive rancies), possédaient des propriétés émulsives remarquables qui les faisaient employer comme mordant gras. Or, les acides gras libres possèdent des propriétés émulsionnantes bien supérieures à celles des huiles neutres et il est possible d'obtenir par une agitation convenable, des émulsions d'acides gras dans l'eau d'une stabilité indéfinie; dès lors, il n'est pas douteux que dans un mélange d'huile neutre et d'acides gras libres émulsionnés dans l'eau pure, c'est l'émulsion fine des acides gras qui permet celle de l'huile neutre à laquelle ils se trouvent mêlés.

Il n'est pas douteux que les émulsions ainsi obtenues doivent surtout leur stabilité à la présence de l'émulsion fine d'acides gras libres dont les grains ne tardent pas à se fixer contre les globules d'huile en les entourant d'une graine protectrice et empêchant qu'ils ne se réunissent à nouveau. Cependant, en dehors de cette action, il faut cependant tenir compte de ce fait que la tension superficielle de contact avec l'eau d'une huile neutre est supérieure à celle d'une huile acide.

Les chiffres suivants qui se rapportent à une huile de pied de bœuf neutre ou additionnée d'acides gras d'huile de pied de bœuf démontrent ce fait.

Poids de l'huile 1 gr., température 20° C., liquide intergranulaire constitué par de l'eau pure, capillaire de diamètre inférieur à celui des expériences précédentes.

Huile de pied de bœuf neutre	30 gouttes.
Huile de pied de bœuf contenant $\frac{1}{2}$ d'acides gras . . .	40 „
Huile de pied de bœuf contenant $\frac{1}{2}$ d'acides gras . . .	44 „
Huile de pied de bœuf contenant $\frac{2}{3}$ d'acides gras . . .	60 „
Acides gras purs	62 „

Si le liquide intergranulaire, au lieu d'être constitué par de l'eau pure est constitué par une liqueur alcaline, la tension superficielle de contact diminue encore. F. G. Dorman (Zeitschr. Physik. Chem. t. 31 p. 42. I. 1900) avait constaté, par une méthode analogue à celle que nous avons employée, qu'un poids donné d'une huile acide fournissant 88 gouttes dans l'eau pure, en donnait 306 dans une solution de soude N/1.000. Nous avons nous-mêmes obtenu les résultats suivants pour 1 gr. d'huile de pied de bœuf (la hauteur de l'huile dans le capillaire étant plus faible que dans les autres expériences):

Eau pure	13 gouttes
„ „ + 0.02 $\frac{0}{100}$ NaOH	21 „
„ „ + 0.03 $\frac{0}{100}$ „	33 „
„ „ + 0.04 $\frac{0}{100}$ „	43 „
„ „ + 0.05 $\frac{0}{100}$ „	52 „
„ „ + 0.055 $\frac{0}{100}$ „	57 „
„ „ + 0.060 $\frac{0}{100}$ „	coule en un filet ininterrompu.

De ce qui précède nous pouvons donc conclure que toute substance solide ou liquide précipitée ou émulsionnée sous forme de grains fins peut agir comme agent émulsionnant, surtout si sa tension superficielle de contact avec le liquide intragranulaire est inférieure à celle de l'huile à émulsionner.

Dans le cas où les substances précipitées n'existent pas à l'état de grains fins, mais se trouvent cependant en grande abondance dans le liquide, interglobulaire elles peuvent cependant donner naissance à de fausses émulsions dans lesquelles les particules d'huile sont simplement enclavées dans les particules solides.

Il est facile de reconnaître ces fausses émulsions, en les additionnant d'eau elles sont immédiatement cassées et l'huile se rassemble à la surface (alumine, silice, etc.).

(A suivre.)

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Oesterreichisch-Ungarische Sektion.

Im Anschluss an den veröffentlichten Bericht über die Generalversammlung der Sektion (Collegium No. 415) berichten wir auf Ersuchen des Herrn Dr. Allen gerne, dass Herr Dr. Allen am Berliner Laboratorium, Dr. Maschke nur beteiligt ist, dieses aber unter der Leitung des Herrn Dr. Felix Abraham steht.

Dr. Franz Neuner,
Schriftführer.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 419.

Collegium.

30. VII. 1910.

Émulsion des Matières Grasses.

Emulsion of fatty matters. — Die Emulsion der Fette.

Par MM. L. MEUNIER et MAURY.

Travail présenté à la réunion de la Section Française de l'A. I. C. I. C., le 14 mai 1910.

(Suite et fin.)

Action simultanée des colloïdes et des émulsions à grains fins sur les émulsions d'huiles.

En combinant simultanément l'emploi de colloïdes et d'émulsions à grains fins, on arrive à réaliser pratiquement des agents émulsionnants très actifs: les propriétés remarquables que présente à ce point de vue le jaune d'œuf sont dues à ce qu'il renferme à la fois un colloïde (albumine) et une émulsion fine (huile d'œuf). Il en est de même des propriétés émulsionnantes du lait qui sont dues à la présence simultanée d'un colloïde (caséine) et d'une émulsion fine (crème).

Il est probable qu'il faut attribuer à la présence de colloïdes la supériorité que présentent au point de vue émulsif les huiles tournantes qui ont été obtenues par addition, avant leur oxydation à l'air, de substances albuminoïdes ou de liquides provenant de l'organisme animal. Il se produit une fermentation qui active le rancissement et par conséquent la formation des acides gras libres et il est possible, qu'en même temps, l'huile retienne des substances colloïdales provenant de la décomposition des albuminoïdes.

Nous nous proposons d'ailleurs d'étudier ultérieurement le rôle de ces colloïdes dans les propriétés émulsives des huiles d'origine animale (huiles de pied de bœuf, huiles de foie de morue, etc.)

Formation des émulsions au sein des Solutions de Savon.

Les solutions de savon pouvant être considérées comme des solutions colloïdales, il n'est donc pas étonnant qu'elles interviennent d'une façon très effective sur la formation et la stabilité des émulsions.

La première question qui se pose consiste à examiner quelles doivent être les proportions relatives d'acides gras et d'alcalis qui doivent se trouver dans un savon pour obtenir les meilleures propriétés émulsives, autrement dit, un savon alcalin émulsionne-t-il mieux qu'un savon neutre et qu'un savon contenant un excès d'acides gras.

D'après ce que nous avons pu observer en préparant toute une série d'émulsions dans lesquelles le savon employé contenait des proportions variables d'acides gras et d'alcalis, nous en avons conclu que la proportion d'alcali donnant le maximum de propriétés émulsives dépendait de la dilution de l'émulsion et qu'elle allait en augmentant au fur et à mesure que la quantité d'eau augmentait.

Si l'on tient compte de ce fait que dans un très grand nombre d'applications des émulsions les excès d'alcalis sont nuisibles, il y aura donc intérêt souvent à travailler avec des émulsions préparées avec des savons contenant un défaut d'alcali et par conséquent un excès d'acides gras.

Lorsque de pareils savons sont dissous dans l'eau, les acides gras en excès donnent une émulsion à grains fins de telle sorte que lorsque l'on ajoutera l'huile, l'émulsion de celle-ci sera due à l'action simultanée du colloïde (savon) et de l'émulsion fine (acides gras). D'après ce que nous avons vu précédemment, comme le maximum d'émulsion en cas de défaut d'alcali dans le savon a lieu avec de petites quantités d'eau, il faudra donc dissoudre le savon dans une quantités d'eau aussi petite que possible, ajouter l'huile puis émulsionner. La dilution ne sera effectuée qu'ensuite. C'est là une règle à retenir au point de vue pratique.

L'emploi de savons contenant des acides gras libres en excès conviendra donc pour la préparation d'émulsions devant avoir plutôt une réaction acide, aussi on trouve dans le commerce de semblables savons dont l'emploi semble pouvoir se développer surtout en tannerie (tel est le cas par exemple du savon P. R. C.). Si l'on ajoute dans une émulsion savonneuse d'huile un composé capable de coaguler le colloïde, par exemple du sel marin, immédiatement l'émulsion est détruite: ceci explique pourquoi l'emploi des jaunes d'œufs salés dans la préparation des nourritures émulsionnées utilisées pour le graissage des cuirs au chrome n'est pas rationnel et qu'il serait préférable, lorsque les prix le permettent, d'utiliser des jaunes d'œuf frais. Le blanc d'œuf frais trouve d'ailleurs un emploi tout indiqué dans la préparation des finissages.

Dans le cas où l'on part de savons neutres, ceux-ci subissent dans l'eau une hydrolyse plus ou moins accentuée libérant de l'alcali dont l'action émulsive très puissante sur les huiles vient s'ajouter à celle du colloïde.

Il faut noter enfin que les savons de potasse possèdent des propriétés émulsives plus accentuées que celles des savons de soude: en outre, les savons d'empâtage donnent de moins bons résultats que ceux qui ont été séparés de la glycérine.

Le rôle du sel signalé ci-dessus doit donc faire rejeter dans la préparation des émulsions les savons qui en renferment.

Préparation des émulsions stables par l'emploi des solvants des huiles.

Si l'on dissout un corps quelconque solide ou liquide (insoluble dans l'eau dans un solvant miscible avec l'eau et, si l'on verse cette solution dans l'eau, on obtient généralement, des formes d'émulsions très stables. Il en est ainsi pour les huiles, si on les dissout dans l'alcool méthylique et dans l'acétone et si on verse ces solutions dans une grande masse d'eau.

Malheureusement, à l'exception de l'huile de ricin, les huiles grasses sont très peu solubles dans les solvants miscibles à l'eau. On obtient d'excellents résultats en utilisant les produits commerciaux, solubles dans l'eau, obtenus par dissolution du tétrachlorure de carbone dans les dérivés sulfoniques des huiles de ricin (détertif Juillard. Tétrapol). Si on mélange l'huile à

émulsionner avec ces substances, on obtient rapidement une crème homogène, qui, étendue d'eau fournit une émulsion d'une stabilité remarquable.

Rôle des ferments dans la formation des émulsions.

Les propriétés émulsives des huiles étant en relation avec leur acidité, il en résulte que tous les facteurs susceptibles de développer cette acidité, feront augmenter les propriétés émulsives.

Van Tiechem avait observé depuis longtemps que lorsqu'on introduit un corps quelconque imbibé d'eau dans une huile, la surface de ce corps se recouvre d'une abondante végétation, formée de moisissures où domine surtout la moisissure verte (*Penicilium glaucum*). Il constata également qu'il se formait parmi les filaments mycéliens des moisissures, des nodules d'un blanc mat, composés de fines aiguilles rayonnantes et provenant de la cristallisation d'acides gras.

Les diastases saponifiantes ou lipases sécrétées par certaines bactéries agissent beaucoup plus activement en présence d'autres fermentations de matières sucrées ou azotées (Duclaux, traité de microbiologie t. IV p. 703).

Cette propriété nous permet de prévoir une des raisons pour lesquelles l'acidité des huiles croît en même temps que leurs propriétés émulsives dans le chamoisage des peaux.

Nous n'avons pas à examiner ici la relation qui existe entre les phénomènes d'émulsion des graisses et leur digestion (lipase du foie, stéapsine du pancréas).

Les propriétés hydrolysantes et par conséquent émulsives du cytoplasme de la graine de ricin ont été trop étudiées dans ces dernières années pour qu'il y ait lieu d'y revenir ici (voir Constein, Hoyer et Wartemberg, *Berichte* 1902, p. 3989. — Urbain, Saugon et Feige, *Bull. Soc. Chim.*, t. 31, p. 1194. — Nicloux, *Comp. Rend.* 138, p. 1112, 1175, 1288, 1352 et 139 p. 143).

Nous laissons également de côté l'étude de l'émulsine des graines d'amandes amères.

Zur Prüfung der Riemen.

The testing of belting. — Sur l'essai des courroies.

Vortrag, gehalten in der Generalversammlung des Vereines österreichischer Treibriemenfabrikanten, am 10. Juni 1910,
von Professor B. KOHNSTEIN.

Die Dehnbarkeit eines Riemens aus Leder soll heute den Stoff zu einem kurzen Vortrage abgeben.

Das starke Dehnungsvermögen eines Riemens ist eine unliebsame, oft getadelte Qualitätserscheinung und setzt mancher Gerbungsart, die sonst einen zähen, leichten Riemen liefert, begrenzte Verwendung. Und dies mit Rechten. Ein Riemen, der sich stark dehnt, bedingt häufige Störungen im Betriebe; er schleift, rutscht auf der Riemenscheibe, wird warm, erleidet infolgedessen eine Qualitätsverminderung, er wird ein Herabdrücken der Zerreißfestigkeit nach und nach ergeben.

Wodurch ist die Dehnung bedingt, wie kann dieselbe herabgemindert werden? Diese Frage wissenschaftlich zu beleuchten, an der Hand einiger analytischer Daten und nach mechanischen Prüfungsmethoden ergründen, war meine Aufgabe, die Resultate werden den Gerber und Maschinenriemen-Fabrikanten gewiss interessieren.

Geschlecht, Abstammung, Gattung, Provenienz, Ernährung, ja selbst Alter des Tieres wirken schon auf die Struktur des Hautgewebes, demzufolge auf Zähigkeit und Dehnungsvermögen ein. Die Leder nach ein und demselben Gerbeverfahren gegerbt aus einer Stier- oder Kuhhaut erzeugt, werden unter denselben Verhältnissen dehnbarer sein, als jene vom Ochsen, von einer Kalbin herrührend. Bei der Haut der Tiere, wo das Wachstum der Haare, Wolle, von Sommer zu Winter ungemein rasch und an Länge beträchtlich zunimmt, wie beim Schaf, Reh, Hirsch, da erweist sich, abgesehen davon, dass Leder von solch genannten Tiergattungen nicht für Riemen geschnitten werden, die Struktur lose. Mit dem Wachstum der Haare sehen wir ein Schwinden der Hautsubstanz und umgekehrt mit dem Ausfall der Haare gegen die Sommermonate hin, ein Heben, Schwellen des Hautgewebes. Durch dieses häufige Verstärken und Verfallen der Haut in verhältnismässig kurzen Intervallen, muss auch eine Lockerung und Dehnung der Fasern eintreten, das Leder zeigt also vermöge einer losen Struktur ein grösseres Dehnungsvermögen.

Viel häufiger als die Natur hier in der Dehnungsfrage mitspricht, bringt die Gerbereipraxis selbst Faktoren zu einer Eigenschaft der Riemen, die dem Leder-Erzeuger und Maschinentechniker recht unangenehm werden.

Durch Vorarbeit, Gerbeprozess und Zurichtung selbst kann der Charakter eines Leders wesentlich geändert werden, mit ihm Gewichtsergebnis, Geschmeidigkeit, Elastizität und Zerreisfestigkeit, wie Dehnungsvermögen. Langes Wässern und Beizen, die Ueberführung der Haut in einen gewissen Grad Fäulnis, Verflüssigung des Protoplasmas, dort wieder ein langes Verweilen in alten faulen Aeschern, wodurch viel des Hautinnern gelöst wird, führt zu Erscheinungen, die besonders den Grad des Dehnungsvermögens betreffen.

Ebenso die Gerbungsart, ob eine natürliche oder künstliche Schwellung durchgeführt wurde, ob Fichte, Eiche, Weide in der Vorarbeit verwendet, ob die Leder früher oder später aus einem Farbengange zum Versetzen in Valonea allein, oder mit Knoppeln, Myrobalane gemischt gelangten, oder gehen wir über zur Mineralgerbung, da wird der basische oder saure Charakter der Gerbe-Brühen, ob nach Ein- oder Zweibad gegerbt wurde, besonders stark einflussnehmend auf die Dehnung des Lederriemens wirken.

Die Praxis lehrt uns, dass Dehnungsvermögen und Zerreisfestigkeit in gewissen Partien der Haut selbst verschieden ist; noch grössere Differenzen der Dehnung treten aber in diesem Falle zu Tage, wenn ein Kroupon oder eine Lederhälfte dem Rücken entlang, der Länge nach recht scharf gestossen wird, und in den Bauchteilen dagegen im Aussetzen nach der Tiefe der Haut hin, erfolgt. Die gegen den Bauch zu liegenden Riemenstreifen, werden sich in diesem Falle mehr dehnen, als die Rückenpartien, wenn solche auf Zug beansprucht werden.

Aus diesem Grunde wird es sich empfehlen, nicht Riemenhälften oder Kroupons, sondern Riemen-Bahnen zu spannen, wie dies in Amerika zumeist geübt wird.

Bei scharfem Trocknen nasser nicht gespannter Leder, werden solche an Fläche verlieren, sie gehen ein, wie der Praktiker sich ausdrückt und in dem Masse muss sich auch das Dehnungsvermögen dann steigern.

Ebenso wird die Haut durch Ausfrieren, weil das Wasser sich im Innern bei Eisbildung ausdehnt, stark gehoben, sie wird hell und weich, aber auch dehnbarer.

Die perzentuellen Gehalte an Fett, die Art des Fettes selbst übt einen Einfluss, nicht allein auf Zähigkeit, sondern auch auf Dehnungsvermögen aus; diese Tatsache soll als Gegenstand meiner Beobachtung besonders in Anspruch genommen werden und eine Reihe von Versuchen, sollen eine gewisse Gesetzmässigkeit herauslesen lassen.

Aber noch eine Beobachtung darf nicht unerwähnt bleiben, die sonst bei Prüfungen ganz übersehen wird. Wenn ein Riemen die Kraft von einer Welle auf eine andere überträgt, dann wird er auf Zug in Anspruch genommen, die sich in einer Kraft von Kilo ausdrücken lässt, er wird sich dabei bis zu einer gewissen Grenze dehnen, aber immerhin wird im Riemen selbst eine gewisse Kraft gegen diese Dehnung wirken — die Elastizität, welche den Riemen an die Riemenscheibe anschmiegt.

Dieser Elastizitätsfaktor wird beim Kautschukriemen sehr gross, er wird bei vegetabilischer Gerbung weit geringer und wird, wie die Versuche lehren bei mineralgarem speziell chromgarem Leder als nicht unbedeutend bei Berechnung der Dehnung mit ins Kalkül kommen.

In der Praxis hören wir häufig das Gutachten über Chromriemen in folgendem Sinne: Wenn ein guter Chromleder-Riemen 2—3 mal nachgespannt wird, dann erst wird er ausgezeichnet — er dehnt nicht weiter. Diese Erfahrungen werden durch meine Proben und Berechnungen ihre Erklärung finden. Wenn ein Riemen, in unserem Falle ein Chromleder-Riemen auf der Zerreiissfestigkeits- und Dehnungs-Prüfungsmaschine eingespant und unter Belastung bis zum Zerreiissen gezogen wird, dann werden wir bemerken, dass der zerrissene, gedehnte Riemen wieder um einen gewissen Grad, je nach der Elastizität der Fasern, wieder zurückgeht, zwischen den beiden Enden des zerrissenen Riemens entsteht ein freier Raum, den wir als Elastizitätsfaktor aufnehmen, und von der eigentlichen Dehnung bis zum Zerreiissen des Riemens in Abzug bringen sollten. Es wird also bei einem gewissen Grade der Dehnung, beim Laufe eines elastischen Chromriemens auf den Riemenscheiben, dieser Elastizitätsfaktor, der den Riemen zusammensuziehen sucht, dem Dehnungsfaktor, welcher den Riemen bei einer bestimmten, gleichmässigen Belastung dehnt, sich nähern resp. ausgleichen und in diesem Falle dehnt sich der Riemen nicht mehr, er braucht nicht mehr nachgespannt zu werden.

Prüfung von lohgarem Leder, bei verschiedenem Fettgehalte
auf Zerreiissfestigkeit und Dehnungsvermögen.

Probe A.

Gerbungsart:	Fettgehalt	Zerreiissfestigkeit	Dehnung
Fichtengerbung komb. mit Mimosa	0	3 Ko.	21.5 %
dasselbe Leder gefettet, eingebrannt:			
Gerbungsart:	Fettgehalt	Zerreiissfestigkeit	Dehnung
Fichtengerbung komb. mit Mimosa	16.8 % Stearin	3.33 Ko.	25.25 %

Probe B.

Gerbungsart:	Fettgehalt	Zerreissfestigkeit	Dehnung
Fichtengerbung mit Extrakt	0	1.88 Ko.	24.6%

dasselbe Leder gefettet:

Gerbungsart:	Fettgehalt	Zerreissfestigkeit	Dehnung
Fichtengerbung komb. mit Extrakten	15% Stearin	1.92 Ko.	25.5%

Probe C.

Gerbungsart:	Fettgehalt	Zerreissfestigkeit	Dehnung
Fichte — Valonea — Myrob.	28%	2.7 Ko.	32.3%

dasselbe Leder entfettet mit Petroläther verlor 25.9%

Gerbungsart:	Fettgehalt	Zerreissfestigkeit	Dehnung
Fichte — Valonea — Myrob.	2%	2.4 Ko.	31.1%■

Probe D.

Gerbungsart:	Fettgehalt	Zerreissfestigkeit	Dehnung
Fichte — Eiche	12%	3.28 Ko.	35%

dasselbe Leder entfettet in Petroläther verlor 10.4% Fett

Gerbungsart:	Fettgehalt	Zerreissfestigkeit	Dehnung
Fichte — Eiche	1.5%	2.72 Ko.	31.7%

Dem gegenüber wollen wir beobachten:

Prüfung von Chromledern bei verschiedenem Fettgehalte auf Zerreissfestigkeit.

Probe E.

Gerbungsart:	Fettgehalt	Zerreissfestigkeit	Dehnung
Zweibad	0	3 Ko.	57.2%

dasselbe Leder gefettet mit Paraffin, eingebrannt:

Gerbungsart:	Fettgehalt	Zerreissfestigkeit	Dehnung
Zweibad	41%	3.4 Ko.	70%

Probe F.

Gerbungsart:	Fettgehalt	Zerreissfestigkeit	Dehnung
Zweibad	0	2.1 Ko.	44%

dasselbe Leder eingefettet, eingebrannt:

Gerbungsart:	Fettgehalt	Zerreissfestigkeit	Dehnung
Zweibad	71%	2.5 Ko.	56%

Probe G.

Gerbungsart:	Fettgehalt	Zerreissfestigkeit	Dehnung
Zweibad	2.5% Seife	3.4 Ko.	50%

dasselbe Leder gefettet mit Paraffin:

Gerbungsart:	Fettgehalt	Zerreissfestigkeit	Dehnung
Zweibad	25%	3.9 Ko.	74%

Probe H.

Gerbungsart:	Fettgehalt	Zerreissfestigkeit	Dehnung
Zweibad	14%	3.73 Ko.	84.1%

dasselbe Leder entfettet mit Petroläther verlor 12.2%

Gerbungsart:	Fettgehalt	Zerreissfestigkeit	Dehnung
Zweibad	1.6%	2.74 Ko.	76.9%

Probe J.

Gerbungsart:	Fettgehalt	Zerreissfestigkeit	Dehnung
Einbad	6%	3.1 Ko.	54%
dasselbe Leder entfettet in Petroläther:			
Gerbungsart:	Fettgehalt	Zerreissfestigkeit	Dehnung
Einbad	0.3%	2.8 Ko.	44%

Die Fettungsversuche lassen folgende Schlüsse ziehen:

Die Zerreissfestigkeit und das Dehnungsvermögen wächst, wenn ein ungefettetes Leder mit Fettstoffen getränkt wird. Es gibt jedoch eine Grenze über die hinaus Zerreissfestigkeit und Dehnung ziemlich konstant bleiben.

Die Grenzwerte der Zerreissfestigkeit und Dehnung fallen jedoch nicht zusammen; sie divergieren besonders dann, wenn die Fette, mit welchen die Riemen eingelassen, in ihren Schmelzpunkten verschieden sind. Während die Grenzwerte der Zerreissfestigkeiten bei einem bestimmten Mass eines Fettes selbst bei wechselnden Schmelzpunkten des Letzteren ziemlich in derselben Höhe des Zahlenwertes an Kilogramm bleiben, sehen wir, dass die Dehnung bei Riemen mit weicherem Fette, also mit niedrigerem Schmelzpunkte, steigt. Einige Beispiele aus einer Reihe von Versuchen mögen auch hier die Gesetzmässigkeit klarstellen.

Probe K. Chromleder, trocken nicht gefettet.

Gerbungsart:	Fettgehalt	Zerreissfestigkeit	Dehnung
Einbad	0	2.42 Ko.	27.8%
dasselbe Leder eingebrannt mit Paraffin, Schmelzpunkt 58° C.:			
Gerbungsart:	Fettgehalt	Zerreissfestigkeit	Dehnung
Einbad	18%	3.75 Ko.	32%
dasselbe Leder eingebrannt mit einem Gemisch von Paraffin und Vaseline, Schmelzpunkt 54° C.:			

Gerbungsart:	Fettgehalt	Zerreissfestigkeit	Dehnung
Einbad	18%	3.8 Ko.	41.5%

Probe L. Chromleder trocken, nicht gefettet.

Gerbungsart:	Fettgehalt	Zerreissfestigkeit	Dehnung
Einbad	0	2.59 Ko.	37%
dasselbe Leder gefettet mit Paraffin u. Vaselineölen, Schmelzpunkt 51° C.:			
Gerbungsart:	Fettgehalt	Zerreissfestigkeit	Dehnung
Einbad	18%	3.8 Ko.	56.6%

Im folgenden gebe ich eine Probe von Versuchen an Chromleder, die meine aufgestellten früheren Zahlen nur bestätigen sollen. Die Leder wurden mir in liebenswürdiger Weise von mehreren österreichischen Lederfabrikanten zur Verfügung gestellt, denen ich bei dieser Gelegenheit meinen Dank ausspreche. Bei diesen Versuchen nahm ich auf den Elastizitätsfaktor Rücksicht, weil dieses Leder neben grosser Zähigkeit, bei den Reissproben, also nach der Dehnung bis zum Abreissen, stark zurückschnellten, also grosse Elastizität aufwiesen.

Probe M. Chromleder leicht gefettet.

Gerbungsart:	Fettgehalt	Zerreissfestigkeit	Dehnung	Elastizitätsfaktor
a) Einbad	12%	3.4 Ko.	68%	21%
b) dass. Leder entfettet	0	2.91 „	61.4%	17.4%

Probe N.

Gerbungsart:	Fettgehalt	Zerreissfestigkeit	Dehnung	Elastizitätsfaktor
a) Einbad	8.6%	2.85 Ko.	64%	24%
b) dass. Leder entfettet	0	2.62 „	61.1%	18.2%

Probe O.

Gerbungsart:	Fettgehalt	Zerreissfestigkeit	Dehnung	Elastizitätsfaktor
a) Einbad	9.6%	5 Ko.	51.4%	14%
b) dass. Leder entfettet	0	4.74 Ko.	47.1%	12.5%

Probe P. Schlagriemen.

Gerbungsart:	Fettgehalt	Zerreissfestigkeit	Dehnung	Elastizitätsfaktor
a) Einbad	20%	8.5 Ko.!	60%	11%
b) dass. Leder entfettet	0	8.27 „	48.5%	10%

Aus dieser Versuchsreihe ist bewiesen, dass ein gefettetes Leder, wenn diesem der Fettgehalt benommen, die Zerreissfestigkeit und das Dehnungsvermögen herabgedrückt wird, ebenso geht der perzentuelle Wert, den wir als Elastizitätsfaktor hinstellen, zurück.

A new Standard Method of colour Measurement.¹⁾

Eine neue exakte Methode zum Messen der Farbe. — Une méthode nouvelle et exacte pour la proximation de la couleur.

By Prof. H. R. PROCTER.

Although it may be admitted that the official method of measurement and registration of the colour of tanning extracts has served a useful purpose as enabling sellers and buyers to fix a definite numerical standard in contracts, it is obvious that it fails in other respects to give much useful information as to the actual colour of the material. It is certain that no merely optical test can give complete information as to the colour which will be given to the leather, since this depends not only on the colouring matters present, but on their relative affinity for the hide and even upon the previous preparation of the latter, and it is only necessary to quote the extreme case of logwood extract, which itself is yellow, but dyes an alumed leather violet. The difficulty, however, of producing the same shade on different samples of pelt, and of guaranteeing the tanned leather against subsequent colour-change, render the actual tanning test unsuitable as a basis of contract, and still leave room for an optical method more accurate and intelligible in its results than that at present official. Attempts have been made from time to time to substitute for the Lovibond glasses some more scientific and less arbitrary scale, based on the actual spectrum, and measured by spectrophotometers, such as Hueffner's, described by Hough (Collegium 1909, 417); but those who have gone carefully into the question will at once realize that the scientific measurement of a colour, even if it can be executed with sufficient accuracy, can only be expressed fully by the form of a curve, and not in any way suitable for

¹⁾ Reprint, kindly sent by the author, from the Journ. Soc. Chem. Ind., June 1910.

commercial requirements; and that any numerical expression must be based on arbitrary assumptions as to the component colours. It therefore seems unwise to leave the simple and well-known coloured glasses of the tintometer for a more expensive, more complex, and for our purposes, probably less accurate method, although as will be shown later, the glasses have serious inherent defects; but while still retaining the colour-standards now in use, I have sought to apply them in a more accurate and an easier way, which I think also gives its information in a more comparable and clearer form.

To explain my meaning I may quote the results of a solution of a single (oakwood) extract in solution of 20, 10, 5 and 2.5 grms. per litre as measured by the tintometer and the new method (see Table I). While no intelligible relation exists between the tintometer results, those by the new method are simply proportional to the dilution of the solution, and when calculated back to terms of the original extract are identical within the limits of experimental error. The reason for the discrepancy of the tintometer results lies in the fact that the match between the glasses and the liquid, though perfect to the eye, is physically not a true one. The sum appears to be the same, but the individual constituents are different, as is at once obvious when both are dissected by the spectroscopic prism. The white unaltered light gives a band of infinite gradation of colour, from red, through orange, yellow, green and blue to violet. If a coloured glass or liquid is interposed, some portion of this band is shaded out, and the colour which we see is the combined effect of that which remains. Thus an extract absorbs violet and blue, while the red, yellow and green which remain, combine to produce orange or brown, and a blue liquid like ammoniacal copper sulphate absorbs red, yellow and green, leaving blue and violet. The absorption generally occurs as a broad band gradually shaded off, and if, the unshaded portion (Fig. 1) represents the entire spectrum of white light, Fig. 6 would represent that of an extract,

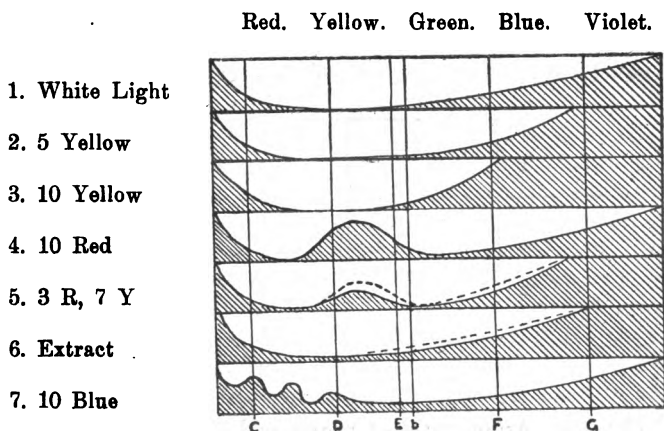


Fig. 1. — Absorption-spectra.

the shaded curve indicating the proportion of light absorbed. If the depth of colour is increased, the absorption widens; in the case of the extract, covering

more blue and finally green. Thus the colour of the extract usually becomes redder as it deepens, the degree of change depending on the form of the curves.

If with these curves we compare those of the glasses, we shall find marked and curious differences. In the yellow glass (Figs. 2 and 3) the absorption somewhat resembles that of the extract, but the curve is more abrupt, so that there is little tendency for the colour to become redder as it deepens; and when the whole of the blue is absorbed further addition of yellow glasses produce little change. On the other hand the red and blue glasses (Figs. 5 and 7) are marked by curious bands of selective colour-absorption, so that by no possible combination can a curve be formed really similar to that of the extract. Fig. 5 for instance represents approximately the

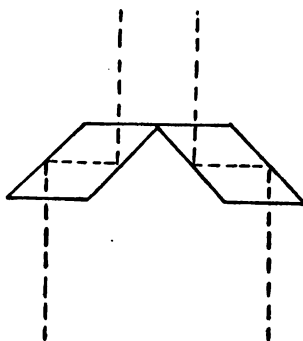


Fig. 2. — Arrangement of prisms in Schmidt and Haensch Colorimeter.

curve of 3R. 7Y. which matches extract Fig. 6 in the tintometer while the dotted lines in Figs. 5 and 6 give an approximate idea of the relative effect of doubling both, which clearly shows that they no longer match, both the total depth of colour and the proportion of red to yellow being varied¹⁾. This arises from the fact that doubling of a glass or of the depth of a layer of coloured liquid does not double the colour absorbed, but increases it in a

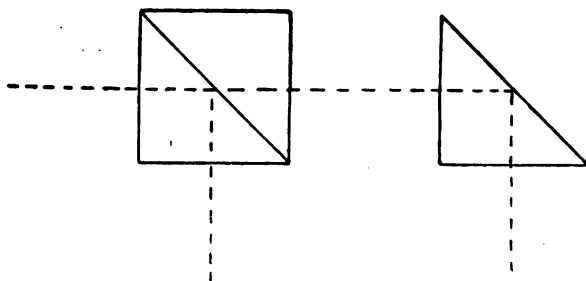


Fig. 3. — Arrangement of prisms in Dubosc Colorimeter.

proportion varying in its intensity. Thus if the first glass absorbs 50% of the total light and transmits 50, a second glass can only absorb 50% of the

¹⁾ The curves are merely sketches and make no pretence of quantitative accuracy.

transmitted 50 and the total absorption will be 75% or $1\frac{1}{2}$ times that of a single glass, while if the first glass absorbs 10% only, the second will absorb 10% of 90, or in all 1.9 times that of a single glass, and consequently a colour consisting of bands of very different intensity will not vary in the same ratio as one evenly shaded. The conditions of colour absorption being so complex that it is impossible to calculate actual colour-strength from varying tintometer measurement, I have thought it preferable rather to measure the quantity of extract or tannin required to produce a definite standard colour, than the colour produced from a standard tannin-strength as at present; since under the proposed conditions equal arithmetical variations will always represent equal quantities of colouring matter. An instrument is therefore used in which the depth of extract-solution of known strength can be varied till its colour is as dark as the colour-standard. We are, however, still met by the difficulty that no single standard colour will match all kinds of extract, since some are redder or yellower than others. I have therefore fallen back on the arbitrary standards of the tintometer, and after considerable experiment have decided on 10 Lovibond units, red or yellow, as most suitable in intensity for accurate matching. This compound unit may contain any varying proportion of red yellow from $9Y+1R$ to $9R+1Y$, but for all ordinary tanning extracts it approximates to $7Y+3R$, and for approximate purposes, such as works control, it might be possible to adopt some average combination as a permanent standard and so greatly diminish both the cost of glasses and the trouble of making a measurement. For exact work, however, accurate match of colour is essential. By keeping the standards in pairs running from $1Y+9R$ to $9Y+1R$ a first approximation is obtained by simply changing the pairs and varying the depth of the liquid till the nearest match is obtained. A red or yellow glass (according to whether the glasses are too red or too yellow) is then exchanged for the next lower unit, so that the standard is now of 9 units in all, and the 10 is made up by adding paired decimals equal to one unit till an exact match is obtained, the additional glass being balanced as in the tintometer by the addition of a plain glass on the side of the extract. Generally speaking no glasses on the extract side are required when one pair only of coloured glasses is used, since the cylinder and liquid may be counted without sensible error as two glasses, but this will vary slightly with different instruments, and the exact compensation required must be determined by matching with plain glasses, with water in the measuring cell. The glass standard has, however, still one serious disadvantage depending mainly on the selective absorption of the red glass. For perfectly normal vision no difficulty is experienced in accurate measurement, but it is clear that an observer colour-blind to the particular tract of green absorbed by the red glass would make quite a different match to the normal observer, and even slight difference of sensitiveness to this particular tract of light would affect the depth of extract solution required to match a given amount of red glass in the standard. In the tables it may be noticed that certain observers are normally higher or lower than the average, an effect probably due to the cause just named. If so, the error would disappear if the glass standard could be made a true spectrum match of the extract, and this might perhaps be accomplished by making most of its colour depend on a brown-

orange glass of suitable colour, which has a spectrum very like that of an extract, and only employing the red and yellow glasses for minor correction.

We are now in a position to state the measurement for a given extract. The colour-standard to be used is found, for example to be 7.5Y and 2.5R, or 25% red, and the depth of liquid in centimetres is 5.35. As, however, the diluted analytical solution may vary in concentration, the depth-measurement is not directly comparable for different extracts or different dilutions, and it is therefore best to calculate the theoretical concentration of extract in grms. per litre (pounds per 100 gallons) required to produce the standard colour in a depth of 1 centimetre (corresponding to the present 1 cm. cell). If the analytical solution after dilution was of 4 grms. per litre, the required figure, obtained by multiplying depth by strength, would be 21.4 grms. per litre, and again multiplying by the percentage of tannin found by analysis, (say 26.0) and dividing by 100 we should obtain 5.56 grms. as the quantity of tannin present in a solution of standard colour. Of course the greater these figures are and the higher is the tanning strength in proportion to colour, and the paler the extract.

As regards instruments, the most accurate I know for the purpose is the Schmidt and Haensch colorimeter with a Lummer-Brodhun prism (Fig. 2) in which the colour of the liquid appears as a stripe in the centre of the field of colour from the glasses, and entirely disappears when a perfect match is obtained. Colorimeters of the Laurent and Dubosc type, in which the two colours are brought together in one field by rhombic prisms (Fig. 3) are also very good, but both are somewhat expensive (£9 or £10). For those therefore who desire a cheaper instrument, Messrs. Reynolds and Branson are endeavouring to construct a modified form of their „chrometer“ in which two separated patches of colour are seen as in the tintometer, one through the coloured glasses and one through a cylinder in which the depth of liquid can be varied by raising or lowering a tubular reservoir. The price of this apparatus will be about 35s. with a cylinder, but without glasses, and as only about 45 glasses are required will be much lower than that of the complete tintometer with which it is at least equal in accuracy.

In all these instruments, as in the tintometer, the use of blue glasses on one side or the other is occasionally needed to adjust the colour of the glasses to that of an extract. This does not necessarily suggest any impurity of the extract, but may occur in one of very light colour even more easily than in dark one, if the colour which remains is not vivid; or on the other hand an extract of deep but vivid colour may require a shade of blue to reduce it to the standard glasses. In order to avoid complicating the measurement, it is proposed to state these small corrections, never more than a few decimals, as an addition to the standard (+ Blue), or a subtraction from it (— Blue) rather than vary the latter in red or yellow.

As regards the dilution of the liquor used for testing, it has been proved that under the prescribed conditions its effect, if any, is so small as to be negligible, and that most advisable will differ somewhat with the character of the extract, and the particular instrument used, as with dark solutions very small depths of liquor are needed, which cannot be measured with the same proportional accuracy as when about 5 cm. are required in the Schmidt and

Haensch or 10 cm. in the chrometer. The analytical solution is always employed as soon as it is filtered, leaving the calculation of results till the analysis is completed, and in this way possible changes of colour caused by time are avoided. For the Schmidt and Haensch a suitable quantity measured with an accurate pipette may be diluted to 50 cc. with colourless distilled water, while for the chrometer possibly dilution to 100 cc. will give more accurate reading, the quantity of solution taken being smaller for dark extracts and more for pale ones.

In order to overcome the uncertainty or absence of daylight it has been found desirable to employ artificial light, and the inverted incandescent gas burner with Bray or Welsbach mantle, and a globe transparent at least it its lower half, has proved most satisfactory of the lights easily available. The results differ little from good daylight, and approach it the more closely the brighter the light, so that it is found best to work with the burner slightly above the matt opal reflector of the instrument, and not more than 4 to 6 ins. distant from it. The light (and heat) should be suitably shaded, not only from the eyes, but from the cylinder of liquid and it is best to work in a darkened or dimly lighted room. Before using any colorimeter it must be ascertained that when the cylinder is filled with water and plain glasses are substituted for the standard, the brightness of the two fields is absolutely equal, and trifling differences may often be compensated by slightly moving the light towards one or other side of the instrument, or larger ones due to the construction, with plain colourless glasses. When the instrument is accurately adjusted it is best to fix its position relative to the lamp with a clamping screw. Perfect cleanliness and brightness of the cells, glasses and opal reflector is essential to accurate work.

The advantages claimed over the present method are greater ease and accuracy of execution, closer concordance of different observers, and a much more intelligible statement of results, by which both the tint and depth of colour of different extracts can be approximately compared. It is proposed that the Paris Conference of the International Association of Leather Trades Chemists should be asked to accept it as an optional method and familiarise the trade with its results by giving them for a time in addition to tintometer figures. To some extent the colour standard as apart from depth of colour is characteristic for different materials.

The following tables give some idea as to the accuracy to be expected from the method, and its results as compared with ordinary tintometer-values.

TABLE I.

Comparison of New Method and Tintometer Results on Solutions of Cerych's Oakwood Extract of Various Dilutions.

Tintometer.

Concentration.	Red.	Yellow.	Blue.
20 grms. per litre	5·3	27·0	0
10 " " "	2·7	10·0	0
5·0 " " "	1·0	3·7	0
2·5 " " "	could not be measured.		

TABLE Ia.
Colorimeter.
Standard tint, 2.0 Red, 8.0 yellow = 10 units.

Concentration.	Depth of liquid			Grm. per litre, for standard colour in 1 cm.		
	C. D. W.	H. B.	W. J.			
20 grm. per litre	.434	.424	.428 cm.	8.68	8.48	8.36
10 " " "	.890	.844	.860 "	8.90	8.44	8.60
5 " " "	1.818	1.710	1.796 "	9.04	8.55	8.98
2.5 " " "	3.620	3.458	3.498 "	9.05	8.35	8.75

The mean of 13 determination of the same oakwood extract by five observers in various concentrations gave 8.72 grms. per litre, with a mean error of ± 0.315 grm. or 3.6% for a single determination and of ± 0.076 grm. for the final result. Each determination was the average of five independent scale-readings. As the extract contained 23.4% of tanning matter, the tanning strength of a solution of standard colour would be 2.3 grms. per litre.

TABLE II.
Colour-measurement of „Mimosa D“, L. D. G., 36.8% tanning matter.
Tintometer on Analytical Solution reckoned to 0.5% Tannin Strength.
Red = 2.5. Yellow = 2.3.

Colorimeter.

Observer	Concentration standard tint.			5 1/2 grms. per litre. Depth of liquid	Grm. per litre for standard.
	Red.	Yellow.	Blue.	in cm.	colour in 1 cm.
C. D. W.	3.6	6.4	—0.4	3.760	20.7
H. B.	3.6	6.4	—0.4	3.542	19.4
W. J.	3.6	6.4	—0.4	3.650	20.1
M. A. R. P.	3.8	6.2	—0.4	3.852	21.2
H. R. P.	3.7	6.3	—0.4	3.754	20.6
Mean	3.66	6.37	—0.4	3.694 = Extract Tannin	20.3 grm. 7.5 "

Mean error of single observer 0.75 grm. = 3.6%.

Mean error of final result 0.34 grm.

Notes and Queries. — Sprechsaal. — Tribune libre.

I. A. L. T. C.

I. V. L. I. C.

A. I. C. I. C.

Leeds University, Leeds (England), July, 1910.

To the Editor of the Collegium!

Dear Sir, During the past twelve months Professor Procter and myself have carried out some work of a somewhat extensive character on the

methods of estimation and the effects of the acids present in tanning liquors, the results of which we hope to publish shortly, but as the estimation of acidity is at present a matter of considerable importance, it seems desirable to communicate at once a method of estimation, which we have used, which appears to be both accurate and rapid.

It is better to state at the outset that we have carefully examined every method hitherto published for this purpose and have not yet found one wholly satisfactory. In devising a new method we have purposely avoided one involving detannization, for we are driven to the conclusion that in all such methods there is inevitable a co-precipitation of acid, greater than could be accounted for by the acidity of the tannins in question. This point has been carefully investigated and we have figures to show that difficulty arises with all methods of detannization suggested.

According to some unpublished work to which we have been able to refer, gallotannic acid ionizes to about 10^{-6} normal hydrion concentration, and there seems no reason to doubt that this is probably the tannin with the strongest acid properties. A method is therefore required which will not estimate tannins and phenolic tannin-allied bodies as acids, but which will estimate those acid compounds producing a hydrion concentration greater than 10^{-6} normal. This limit we have found by experiment to include all acids with any claim to plumping properties.

The method we now suggest consists in directly titrating the acid tan liquor with standard caustic alkali, without previous detannization, using fluorescein as an inside indicator. This indicator fluoresces in alkaline solution, the fluorescence commencing when the hydrion concentration has fallen below 10^{-6} normal, and being visible in the darkest liquor. Thus, in a titration with fluorescein and standard caustic alkali we should estimate all acids capable of plumping and it is worthy of note that the value obtained for the acidity of any liquor coincides very closely with that obtained with the lime water method, i. e. the value obtained for those acids with a soluble calcium salt.

Several observers have pointed out that acetic acid itself will produce a sort of fluorescence with fluorescein. But this fluorescence obtained with any concentration of acetic acid is very slight, being really only a pseudo-fluorescence, and acetic acid is the only known acid producing this effect. However, to remove any trace of doubt we propose to nullify any error thus produced by continuing to add standard caustic alkali until a maximum fluorescence is obtained.

The method of procedure is as follows:—

Two Nessler glasses are taken as far as possible the same height and diameter. These are covered to within a centimetre of the bottom with black glazed paper, the black side being on the inside. Any colour or fluorescence in a liquid now placed in the cylinders cannot be contaminated by stray rays of light, which would hinder accurate colorimetric comparison.

10 cc. of the acid tan liquor and five drops of fluorescein are measured into one of the Nessler cylinders. Excess of $\frac{N}{10}$ NaOH is then run in in order to produce the maximum fluorescence, and as a precautionary measure the liquid is at once covered with a few cc. of petrol ether to prevent rapid

oxidation. This last precaution is not absolutely necessary, as the fluorescence as observed by reflected light is not altered appreciably even when the oxidation is rapid. This cylinder now becomes the standard for comparison, and the fluorescence remains constant for over an hour.

A second 10 cc. of tan liquor is run into the second Nessler glass, five drops of fluorescein added and the liquor carefully titrated with $\frac{N}{10}$ caustic alkali until the fluorescence matches the standard. This is taken as the end point and the acidity calculated accordingly. It is important to note that the fluorescence should always be compared by reflected light.

The fluorescein solution used is a 2% alcoholic, the solution having an orange red colour. On standing the solution develops a slight fluorescence but this does not affect its value as an indicator, as immediately the fluorescein is added to the acid tanning solution this preliminary fluorescence disappears.

The tan liquor to be titrated is advisably previously filtered (the first 100 cc. being as usual rejected), but in most cases this is not a *sine qua non*. The colour change of the indicator is much easier to see than in the thiocyanate-iron titration.

This method has been very fully tested on very varied liquors by various investigators and has proved thoroughly reliable and concordant. The results obtained, together with comparative results obtained with other methods will be included in a paper to be published shortly. We claim for this method a concordance greater than that to be obtained with any other method, and as we titrate to a standard fluorescence the personal equation is reduced to zero. Finally as no detannization is involved there can be no loss of acid by coprecipitation with the tannin.

A simple method has also been obtained to determine the „actual“ hydron concentration of any tan liquor, which will be published shortly.

The use of fluorescein might also be extended, we believe, to the determination of the „acid“ and „saponification“ values of dark coloured oils.

Trusting that the above preliminary communication may be of interest to members of the I. A. L. T. C. and that the method may receive a thorough testing at their hands,

I beg to remain,

Yours very truly,

Arnold Seymour-Jones.

In the last issue of the „Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft“¹⁾ H. Pauly and K. Lockemann describe the properties of 2,3-Dioxybenzaldehyde. The leather trades chemist will find the following points of some interest. The 2,3-Dioxybenzaldehyde forms yellow needles, soluble in organic solvents with yellow colour, and gives with primaric amines Schiffs Bases of intensive scarlet colour. It acts like a mordant dye and stains hide yellow.

These facts lead to the conclusion that the Aldehyde does not form a compound of the character of a Schiff's base, when acting on hide. This deduction seems interesting from the point of view of the Aldehyde-tannage.

Edmund Stitsny.

¹⁾ Berichte 48, p. 1818 (1910).

No. 420.

Collegium.

6. VIII. 1910.

Zur Bestimmung des Traubenzuckers.

The estimation of grape sugars. — Sur le dosage de la glucose.

Vortrag gehalten in der Jahressitzung des Vereines der österr.-ung. Sektion der Lederindustrie - Chemiker am 18. Juni 1910.

Von Prof. B. KOHNSTEIN.

Unter meinen selbständigen, ersten chemischen Arbeiten befindet sich die Bestimmung des Traubenzuckers (No. 267 „Der Gerber“ Jahrg. 1885). Diese Arbeit erschien mir damals wichtig, nicht allein, um die künstliche Beschwerung mit Dextrose im Leder, oder Extrakten quantitativ zu bestimmen, war doch mit dieser Arbeit möglich eine wichtige Frage im Gerbereiprozesse zu lösen, „wer ist Säurebildner in Gerbebrühen“, lehrte sie doch die Zuckerwerte kennen, welche in den verschiedenen Gerbematerialien vorkommen. Letztere Aufgabe wurde von mir¹⁾ durch quantitative Belege ausgeführt und von Prof. von Schröder ergänzt.²⁾ Wenn ich nun heute nach 25 Jahren in den Laboratoriumsräumen der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt abermals an dasselbe Thema schreite, den Traubenzucker der Analyse unterwerfe, diesen Körper aufzufinden suche, geschieht dies deshalb, weil mir die Praxis oft die Frage aufwarf: „Wäre es nicht möglich einen einfachen qualitativen Nachweis des Traubenzuckers anzugeben?“ Reaktionen um im Harn Zucker zu bestimmen, hat die medizinische Chemie neben der Fehling'schen Methode zur Genüge. Sie liessen sich aber nicht alle in unserem Falle, wo es sich um Gerbeextrakte, Laugeflüssigkeiten aus Leder handelt, anwenden.

Anderseits hätten sie, wenn wir die Einfachheit der Methode im Auge haben, derjenigen mit Fehling'scher Lösung nichts voraus.

Ich greife die Methode von Hoppe-Seyler heraus, die mir am geeignetsten erschien und wo sich einige Hindernisse, die sich dem Verfahren entgegenstellten, leicht überbrücken liessen und dürften weitere Forschungen der Chemiker in dieser Frage mir mithelfen, klares Licht in ein gestelltes Problem zu bringen, das bedeutungsvoll genug für den technischen Gerbereibetrieb ist.

Hoppe-Seyler schreibt in seinem Buche unter dem Abschnitte Harnuntersuchungen: 5 cc Reagens (das ist 0,5% Lösung von Ortonitrophenylpropionsäure, in Natronlauge + Wasser) werden mit etwa 10 Tropfen des zu untersuchenden Harnes versetzt und $\frac{1}{4}$ Minute gekocht, wenn dunkelblau, so sind mindest 0,5% Zucker enthalten. Normaler Harn gibt erst bei Zusatz von 1 cc Harn Grünfärbung, eine deutliche Blaufärbung auch bei grösseren Mengen Nitrophenylpropionsäure $C_9H_5NO_4$ nicht merkbar. — Eiweisskörper beeinträchtigen die Reaktion nicht.

¹⁾ No. 293 („Der Gerber“ 1886) Vortrag gehalten am Gerbertage zu Leitmeritz. Meine Arbeit „Beitrag zur Kenntnis der säurebildenden Stoffe in Gerbebrühen“.

²⁾ Gerberei-Chemie Prof. Dr. Jul. von Schroeder, Seite 577.

Die Darstellung, die Eigenschaften des Reagens seien meinen Beobachtungen vorausgeschickt, weil solche Angaben bei Ausführung von Reaktionen nützliche Wegweiser bilden. Darstellung: Lässt man die Lösung von Orthonitrophenylbrompropionsäure $C_6H_4(NO_2)CHBrCHBr-CHBrCO_2H$ mit überschüssiger Natronlauge $NaHO$ einige Zeit stehen und fällt dann mit Salzsäure HCl aus (Bayer), so fallen aus heissem Wasser Nadeln von Orthonitrophenylpropionsäure $C_6H_5NO_4$ aus.

Eigenschaften: Die O.-Nitrophenylpropionsäure des Handels stellt ein gelblich-weisses Pulver dar. Es zersetzt sich bei $155-156^\circ C.$, ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, besonders bei Zusatz von etwas Alkali, sehr gut löslich in Alkohol und Aether, ist aber fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Beim Kochen zerfällt es in Kohlensäure und Orthonitrophenylacetylen und mit Alkalien oder Erden in Kohlensäure und Isatin $C_8H_5NO_4$.

Von Schwefelwasserstoff oder Eisenvitriol, aber nicht von Zinn und Salzsäure wird es in Indigoblau überführt.

Beim Erwärmen mit Alkali und Traubenzucker entsteht Indigoblau $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Letztere Reaktion bildet also den Schlüssel zur Bestimmung des Traubenzuckers.

Wie ich schon bei den Harnuntersuchungen von Hoppe-Seyler anführte, wirken Eiweisstoffe nicht störend auf die Reaktion, ebenso nicht Stärke, Saccharose (Rübenzucker). Es ist daher die Methode geeignet, Traubenzucker in Canditen, Fruchtkonserven, Teigwaren nachzuweisen, ebenso wie ich die Dextrose in Gerbebrühen oder in Auslaugeflüssigkeiten aus Leder mit obgenanntem Reagens bestimme.

Nach den vorausgeschickten Eigenschaften ist folgendes bei Ausführung der Reaktion zu beachten.

Orthonitrophenylpropionsäure soll nicht in Lösung, weder in Wasser noch in verdünnten Laugen aufbewahrt bleiben, sondern es muss das Reagens immer frisch hergestellt werden, dann soll das Erwärmen nur ganz kurze Zeit dauern.

Ich habe eine kleine Aenderung in der Ausführung der Prüfung auf Zucker vorgenommen und will im folgenden meine Beobachtungen bekanntgeben, damit keinerlei irrtümliche Schlüsse gezogen werden.

Die zu prüfende Flüssigkeit wird, wenn sie stark gefärbt ist, viel Gerbstoff enthält, entsprechend mit Wasser verdünnt, bis zur alkalischen Reaktion mit Natronlauge versetzt und nun mit ca. 0,05 gr O.-Nitrophenylpropionsäure versetzt, $\frac{1}{4}$ Minute erwärmt. Das Reagens braucht nicht auf 0,05 gr gewogen werden, man fügt eben so viel bei, etwa eine Messerspitze voll, unter Beobachtung, dass die Flüssigkeit noch deutlich alkalisch erscheint. Nach dem Erwärmen wird man bemerken, dass die Flüssigkeit, wenn Traubenzucker vorhanden, anfangs schwach blau, später intensiv blau wird, es bildet sich also Indigoblau, das sich nach etwa 2–3stündigem Stehen als dichter blauer Niederschlag absetzt, während die darüber stehende Flüssigkeit blassgelb erscheint. Bei Zugabe von stark verdünnter Schwefelsäure wird dieser blaue Niederschlag nicht gelöst. Je nach der Menge des in der Flüssigkeit vorhandenen Traubenzuckers wird dieser Niederschlag vermehrt oder vermindert, und so lässt sich schon jetzt der Schluss ziehen, dass wir nicht auf Basis einer colorimetrischen, sondern auf eine gewichtsanalytische Prüfungsmethode

gestützt den Gehalt an Traubenzucker bestimmen werden können, oder durch Titrimethode. Wir brauchen nur den gebildeten Niederschlag von Indigoblau mit sehr verdünnter Säure zu waschen, mit verdünntem Alkohol in der Kälte nachzuspülen, dann in Chloroform zu lösen, das Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lassen und wägen, dann glühen, um etwaige anorganische Substanzen in Abrechnung zu bringen. Diese Arbeit bildet noch den Stoff wissenschaftlicher Forschung an der K. K. Lehr- und Versuchsanstalt.

Nicht allein wegen der Veränderungen, die das Reagens beim Erwärmen bei Gegenwart von Alkalien erleidet, soll die Dauer und die Hitzegrade beobachtet werden. Wissen wir doch, dass Traubenzucker beim Erwärmen mit Alkalien blutrote Färbungen, besonders bei starker Konzentration, aufweist, noch mehr treten aber Farbenreaktionen bei alkalischen Gerbstofflösungen an der Luft ein, die etwa die Bildung von Indigotin (Indigoblau) nicht recht erkennbar machen würden.

Freilich muss ich schon jetzt auf einige Merkmale hindeuten, woran die Bildung von Indigoblau nebst bei gefärbten Flüssigkeiten bei Prüfung auf Traubenzucker leicht nachweisbar erscheint.

Ueber dem Niveau der zu prüfenden Flüssigkeit, nach beendeter Reaktion auf Traubenzucker, erscheint in dem Probiergläschen an den Glaswänden ein blauvioletter, metallisch glänzender Spiegel. Indigoblau lässt sich nämlich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimieren.

In Chloroform löst sich Indigoblau mit purpurroter Farbe leicht auf, ebenso in Paraffin mit schön blauvioletter Farbe.

Neben oben angeführten Hindernissen der Dunkelbraun- oder Rotfärbung der alkalischen Gerbstofflösungen, tritt aber eine noch schlimmere Farbenreaktion bei alten Fichten- und Hemlockbrühen ein, die eine Blaufärbung von gebildetem Indigotin gar nicht zu erkennen geben, vielmehr Veranlassung zu Trugschlüssen bilden können.

Wenn Fichten- oder Hemlockbrühen einen gewissen Grad der Gährung durchgemacht haben, zeigen sie mit Alkalien versetzt, also ohne Ortho-nitrophenylpropionsäure, Grünfärbung, die bei längerem Stehen an der Luft in blauschwarze Nuance übergeht.

Dieser grüne Farbstoff in Fichte oder Hemlock dürfte als Coniferin angesprochen werden und trägt selbst den Charakter eines Indikators.

Solange die Hemlock- oder Fichtenbrühe noch sauer ist, wird keine Grünfärbung eintreten; erst wenn die Säure neutralisiert erscheint und ein Ueberwiegen des alkalischen Charakters auftaucht, ist die Grünfärbung merkbar.

Es wirft sich nun die Frage auf, wie kann man dennoch bei Fichtenbrühen jene bezeichnete Reaktion zur Ermittlung des Traubenzuckers mit Sicherheit finden. Ich nehme an, wir hätten vor uns die Laugeflüssigkeit eines fichtengaren Sohl- oder Vacheleders, oder eine Fichtenbrühe aus den Farben. Im ersteren Falle wollen wir Traubenzucker nachzuweisen versuchen, weil nach einer künstlichen Beschwerung mit genanntem Stoffe gesucht wird, im letzteren Falle wollen wir untersuchen, ob der in Fichtenrinde vorhandene natürliche Traubenzucker in den Gerbebrühen schon ganz in Gährung überging.

In beiden Fällen wird der Zusatz von Alkali die Grünfärbung hervorrufen, bei starkem Erhitzen wird die Grünfärbung schwinden, sie wird jedoch bei Verdünnung mit Wasser wieder auftauchen.

Man wird also ohne Rücksichtnahme einer durch Alkali hervorgerufenen Farben-Reaktion, oder eines durch Gegenwart von Spuren Kalk oder Eisen hervorgerufenen Niederschlags das Reagens Orthonitrophenylpropionssäure in Pulverform zusetzen und kurze Zeit schwach erwärmen. — Bildet sich Indigotin dann wird sich wie oben schon erwähnt, der blauviolette Schaum und Spiegel an den Glaswänden zeigen, nach einiger Zeit setzt sich das Indigoblau in kristallinischer Form zu Boden. Man filtriert, wäscht den Niederschlag mit verdünntem kalten Alkohol und verdünnter Salzsäure und löst den Niederschlag in Chloroform auf.

Erscheint das Chloroform purpurrot, dann ist die Bildung von Indigoblau durch Traubenzucker eingetreten.

Viel deutlicher treten die Reaktionen zu Tage, wenn man ähnlich meinem früher angegebenen Verfahren zum Nachweis von Traubenzucker verfährt, indem man zuerst die gerbstoffreichen Flüssigkeiten mit frisch geglühtem Magnesiumoxyd schüttelt und das Filtrat in der von mir heute angegebenen Methode auf Traubenzucker prüft. Dabei werden Gerb- und Farbstoffe von Magnesiumoxyd adsorbiert, während Traubenzucker vollständig in die Lösung geht.

Aus der Tiefe der Flaufärbung, aus der Menge des sich absetzenden Indigotins wird man einen Schluss auf die Höhe des Gehaltes an Traubenzucker ziehen können und behalte ich mir vor, in dieser Richtung genaue gewichtsanalytische Daten der Öffentlichkeit zu übergeben.

Wie schon angegeben zeigten meine Versuche, dass Stärke, Rohrzucker, Rübenzucker (Sacharose), Eiweiss keinen Einfluss auf Orthonitrophenylpropionssäure ausüben; es wird also eine Appretur aus Mehl oder Caraghena-Moos auf der Fleischseite des Sohlleders die Prüfung auf Zucker nicht beeinflussen.

Zur Beschwerung der Leder werden häufig halbverzuckerte Stärkeprodukte in Anwendung gebracht. Die Methode einer Indigoblauausfällung würde wohl eintreten, aber man könnte daraus nicht auf das volle Maass der künstlichen Beschwerung schliessen.

In diesem Falle wird es notwendig sein, die Lederschnitzeln, zur Prüfung auf Traubenzucker vorzubereiten, mit verdünnter Schwefelsäure zu behandeln, um alle im Leder vorhandene Stärke in Traubenzucker überzuführen, die filtrierte Laugeflüssigkeit mit Magnesiumoxyd auszuschütteln und im Filtrat nach der von mir beschriebenen Methode zu verfahren.

Ueber die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Acetyl-tannin und Triacetyl-gallussäure.¹⁾

The effect of alcoholic ammonia on acetyl tannin and tri-acetyl gallic acid. — Sur l'influence d'ammoniaque alcoolisé sur le tannin acétylique et l'acide gallique triacétylique.

Von M. NIERENSTEIN.

In der Absicht, die Acetylgruppen im Acetyltannin zu eliminieren und

¹⁾ Nach gütigst vom Verfasser eingesandtem Sonderabdruck aus den Berichten der Deutsch. Chem. Ges., Jahrg. XXXIII. (1910) Heft 2, S. 1638.

so eventuell zu einer reinen, womöglich inaktiven Digallussäure zu gelangen²⁾, liess ich schon vor längerer Zeit Ammoniak in alkoholischer Lösung auf acetyliertes Tannin einwirken. Die so erhaltenen Reaktionsprodukte waren aber keinesfalls befriedigend, und ich³⁾ habe späterhin beim Carbäthoxylieren und Verseifen mit Pyridin, wie schon früher in den „Berichten d. Deutsch. Chem. Ges.“ mitgeteilt, viel bessere Erfahrungen gemacht, so dass ich von dieser Arbeitsmethode absah. Diese Publikation erscheint daher mehr oder weniger als Beitrag zur Mitteilung von Leuchs und Theodorescu⁴⁾ über die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf verschiedene Ester.

1 g Acetyltannin (durch öfteres fraktioniertes Fällen⁵⁾ möglichst vom Acetylleukotannin befreit), in 25 ccm Alkohol gelöst, wurde mit 15 ccm 2-n. alkoholischer Ammoniaklösung langsam bei Laboratoriumstemperatur verdunstet. Der Rückstand wurde mit der berechneten Menge $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure verrieben und durch gelindes Erwärmen in Alkohol gelöst. Bei starkem Einengen der filtrierten alkoholischen Lösung schied sich ein amorphes Pulver aus, das in Alkohol und Aceton löslich, in Benzol und Chloroform dagegen unlöslich war. Es gab mit Eisenchlorid Mischfärbungen, die bei starker Verdünnung einen merklichen Stich ins Grüne hatten. Da es sich, wie weitere Untersuchungen ergaben, um ein Gemisch von Acetylderivaten handelte, so schlugen alle Bemühungen, ein krystallisierendes Produkt zu erhalten, fehl. Oefteres Wiederholen des Versuches führte zu verschiedenartigen Resultaten, was aus den untenstehenden Schmelzpunkten und Acetylwerten dreier Versuchsreihen zu entnehmen ist.

Schmelzpunkt: 194—203°	Acetylwerte: 19.29, 20.4,
174—181°	14.12, 14.71, 14.02
231—237°	11.71, 12.23, 11.94

Das Ausgangsmaterial schmolz bei 202—204° und hatte einen Acetylwert von 40.62%.

Erwärmt man das Acetyltannin für einige Zeit (30—40 Minuten) mit alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbade, so erhält man u. a. Gallussäure (Schmp. 236—242°) und Gallamid (Schmelzpunkt wasserfrei 251—253°⁶⁾).

$C_7H_5O_4N$. Ber. C 49.00, H 5.26, N 8.18.

Gef. „ 48.76, „ 5.41, „ 8.11.

Beim Behandeln von Triacetylgallussäure mit der berechneten Menge ammoniakalischer Alkohollösung (3 Mol.) in der Kälte (man verfährt wie beim

¹⁾ Die Wiedergewinnung der Gerbstoffe aus den Acetylderivaten beim Erhitzen in Aceton unter Druck stammt von Hlasiwetz (Wiener Akad. Ber. 55 [II], 7 [1867]), Körner (deutsche Gerberzeitung 47, 115 [1904]) und auch Nierenstein (Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden [Abderhalden] II, 997 [1909]), die nach dieser Methode arbeiteten, haben sich gegen diese ausgesprochen

²⁾ Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 43, 628 [1910] u. Collegium 1910, S. 213.

³⁾ Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 43, 1239 [1910].

⁴⁾ Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 40, 917 [1907], u. Collegium 1907, S. 190.

⁵⁾ Schiff und Pons (Berichte der Deutsch. Chem. Ges. 18, 487 [1885]) geben für Gallamid 243—245° als Schmelzpunkt an.

Acetyltannin) entsteht Diacetyl-gallussäure⁷⁾. Die Säure krystallisiert aus Toluol in kleinen haarigen Nadeln, die bei 174—176° schmelzen, sich mit Eisenchlorid dunkelgrün und mit Cyankalium allmählich rot färben. .

$C_7H_4O_5(CO \cdot CH_3)_2$. Acetylzahl Ber. 33.89. Gef. 33.41, 33.72.

$C_{11}H_{10}O_7$. Ber. C. 51.96, H 3.93.

Gef. „ 52.84, „ 4.21.

Welche von den drei Acetylgruppen abgespalten wurden, lässt sich einstweilen nicht feststellen. Da aber Graebe und Martz⁸⁾ bei der Trimethylgallussäure gezeigt haben, dass das in para-Stellung befindliche Methyl losgelöst wird, so kann man wenigstens vermuten, dass im vorliegenden Falle das Gleiche stattfindet. Zu einer ähnlichen Ansicht kommt auch Emil Fischer⁹⁾ bei der partiellen Verseifung der Tricarbo methoxy-gallussäure.

Bristol, Chem. Laboratorium der Universität.

Extracts from Auszüge aus anderen Extraits
other Journals: Zeitschriften: d'autres journaux:

(Pharmazeutische Zentralhalle No. 33, 50. Jahrgang.)

Zur Bestimmung von Aetzkalk neben kohlensaurem Kalk
kann man nach Heyer neutrale, kalte, verdünnte Chlorammoniumlösungen verwenden. Hauptbedingung ist, dass nicht nur völlig neutrale Chlorammoniumlösung benutzt wird, sondern dass auch durch Kühlung jede Erwärmung über Zimmertemperatur hinaus vermieden wird, weil sonst die Karbonate bereits angegriffen werden. Auch empfiehlt es sich, mit stark verdünnten Lösungen zu arbeiten, welche es ermöglichen, den Gehalt an Oxyd oder Hydroxyd massanalytisch durch Titrieren des freigewordenen Ammoniaks zu bestimmen. Von der zu untersuchenden, tunlichst zerkleinerten Probe wird eine genau gewogene Menge in einem mit Stopfen versehenen Masskolben (etwa 1 g in 200 ccm oder 2,5 g in 500 ccm) mit ausgekochtem destillierten Wasser übergossen, bis der Kolben etwa zu ein Viertel gefüllt ist, dann gut gemischt; dann wird etwa bis zur Hälfte genau neutrale, kalte, etwa 2proz. Chlorammoniumlösung hinzugefügt und schliesslich bis zur Marke aufgefüllt, wiederholt durchgeschüttelt und entweder zum Absetzen hingestellt oder durch ein trocknes Filter abgossen. 50 ccm der klaren Flüssigkeit werden mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Säure titriert.

F. G.

Ist die Farbe des Eidotters beeinflussbar?

(Pharmazeutische Zentralhalle No. 36, 50. Jahrgang.)

Bei allen Massnahmen, die Farbe des Dotters zu beeinflussen, ist die ungestörte Gesundheit des eierlegenden Geflügels Hauptbedingung. Die zuweilen

⁷⁾ Wie schon früher in den Berichten d. Deutsch. Chem. Ges. 40, 917 [1907] und Collegium 1907, S. 190., mitgeteilt, ist die Diacetyl-gallussäure von Sisley (Bull. soc. chim. 11, 565 [1869]) mit Gallussäure verunreinigte Triacetyl-gallussäure.

⁸⁾ Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 36, 217 [1903].

⁹⁾ Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 41, 2886 [1908].

beobachtete Blässe des Dotters wird verursacht durch die häufig teils primär, teils sekundär — als Folge von Parasiten — vorkommende Anämie. Die normale Dotterfarbe wird wieder erreicht durch Bekämpfung der Parasiten und durch Darreichung von Eisen in Form von Eisensulfat oder durch Einlegen eines rostenden Nagels in das Tränkwasser. Die Rasse und die Federfarbe scheinen ohne Einfluss auf den Farbton des Dotters zu sein, hingegen besitzt die Fütterung die grösste Bedeutung für das Aussehen des Dotters. So kann man durch Verfütterung von Mais, unter Lichtzutritt gekeimten Hafer, Grünfutter, Luzerne, Klee und Sesamkuchen, ferner von Fleischmehl, Fleischabfällen, frisch zerkleinerten Knochen, Fischmehl stark gelb gefärbte Dotter erzielen. Spinat soll das Dotter blutrot färben. Kerbtiere in mässigen Mengen verabreicht, verleihen dem Dotter eine dunkelgelbe Farbe, grosse Mengen dagegen färben das Dotter braun.

F. G.

Einfache Methode zur schnellen und genauen Bestimmung der Gesamtfettsäuren in Seifen.

(Pharmazeutische Zentrallhalle, No. 34. 50. Jahrgang.)

Die unmittelbare Bestimmung der Fettsäuren in Seifen ist wegen der heute am häufigsten verarbeiteten Fette (Kokos- und Palmkernöl) kaum noch zu verwenden. Es sind daher schon verschiedene mittelbare Methoden vorgeschlagen worden. Als eine solche ist auch die vom Verfasser empfohlene Bestimmung der Jodzahl der Seife aufzufassen. Bestimmt man die Jodzahl der Seife und die Jodzahl der aus der Seife abgeschiedenen Fettsäuren, so kann man daraus den Gesamtfettgehalt der Seife berechnen. Erstere ist bestimmbar mittels der Waller'schen¹⁾ oder Wijs'schen Jodlösung. Am geeignetsten ist die Wijs'sche Lösung, der man (um die mit der Seife eingetragene Menge Wasser zu binden) eine entsprechende Menge Essigsäureanhydrid zumischt. Die Bestimmung wird nach H. Dubowitz folgendermassen ausgeführt.

Man löst in einem Reagensglas etwa 2 g Seife in Wasser auf, zersetzt bei Gegenwart von Methylorange, kocht auf und lässt behufs Trennung des Fettes vom Wasser kurze Zeit stehn. Unterdessen werden, je nach der Qualität und dem Fettsäuregehalt der Seife 0,6 bis 0,9 g davon fein geschabt, abgewogen und in eine mit eingeschlifftem Glasstöpsel versehene Flasche gebracht. Dann wägt man auch von der vorher gewonnenen Fettsäure 0,5 bis 0,8 g auf einer kleinen Glasplatte ab und bringt diese in eine zweite Flasche. Man lässt nun in jede Flasche 25 ccm der Eisessig-Jodmonochloridlösung hinzufließen — auch in eine dritte Flasche (blinder Versuch) — und schwenkt ein wenig um, worauf sich die Seife sehr schnell auflöst. Chloroform oder Tetrachlor-

¹⁾ Man löst einerseits 25 g Jod in 250 ccm starkem Alkohol, anderseits 25 g Quecksilberchlorid in 200 ccm desselben Alkohols und fügt zu letzterer Lösung 25 g einer Salzsäure vom spez. Gew. 1,19. Zum Schlusse mischt man beide Lösungen und füllt mit dem starken Alkohol auf 500 ccm auf. Diese Lösung ist doppelt so stark, wie die gewöhnliche v. Hübl'sche Lösung zur Bestimmung der Jodzahl.

Zur Herstellung der Lösung nach den Angaben von Wijs löst man erst 13 g Jod in 1 Liter Eisessig und leitet dann solange Chlor ein, bis sich der Titer der Lösung verdoppelt hat. Die gleiche Lösung wird auch erhalten, wenn käufliches Jodtrichlorid nebst der fehlenden Jodmenge (2 Atome Jod) in Eisessig gelöst werden.

kohlenstoff wird nicht zugefügt. Nach ungefähr einer halben Stunde wird der Jodüberschuss zurücktitriert.

Die Jodzahl der Seife (Js) ist proportional der Menge der in ihr enthaltenen Fettsäure (M) und der Jodzahl der Fettsäure (JF):

$$J_s = \frac{1}{100} M \cdot J_F,$$

woraus die Menge der Fettsäure in Prozenten folgendermassen zu berechnen ist:

$$M = 100 \frac{J_s}{J_F}.$$

Man erhält demnach den Fettsäuregehalt einer Seife, wenn man die Jodzahl der Seife durch die Jodzahl ihrer Fettsäuren dividiert und mit 100 multipliziert. Ist die Seife mit Wasserglas oder mit in Eisessig unlöslichen Substanzen gefüllt, so muss man sie besonders fein schaben, denn sonst verhindert die ausgeschiedene Kieselsäure u. s. w. das Eindringen der Jodlösung und das Auflösen der Seife. Liegt eine sehr trockene Seife oder eine sehr harte Seifenkomposition vor, so ist es vorteilhaft, sie fein zerstoßen abzuwägen.

Ueber die richtige Bereitungsweise der Wijschen Jodlösung ist noch folgendes zu bemerken, weil die diesbezüglichen Angaben mangelhaft, ja sogar fehlerhaft sind. 1. Der zu verwendende Eisessig muss 100% sein, denn nur dann kann man eine beständige Lösung erhalten; ist der Eisessig nicht 100% (wie in den häufigsten Fällen), so muss er mit einer entsprechenden Menge Essigsäureanhydrid verbessert werden. Soll die Lösung zur Seifenanalyse verwendet werden, dann muss sie in 25 ccm so viel überschüssiges Essigsäureanhydrid enthalten, als zur Bindung des Wassers der in ihr gelösten Seife erforderlich ist. 2. Der in dieser Art vorbereitete Eisessig enthält im Liter 8,5 g Jod und 7,8 g Jodtrichlorid gelöst. F. G.

La Fabrication Industrielle de l'Acide Lactique de Fermentation.

(Tirée du Mois Scientifique et Industriel.)

Dans la fabrication économique de l'acide lactique industriel, il s'agit de trouver le meilleur ferment susceptible de donner le maximum de rendement. On a trouvé dernièrement dans le jus de choucroute un ferment donnant toute satisfaction. Le mode opératoire est alors le suivant:

- A. Préparation des moûts nutritifs et ensemencement
- B. Marche de la fermentation lactique
- C. Extraction de l'acide lactique.

Pour le bon développement des ferments lactiques il faut un moût sucré contenant des matières azotées. On obtient ce résultat au moyen d'amidon ou encore de fécule de pommes de terre. La durée de fermentation est d'environ 20 jours: quand cette fermentation est terminée, l'acide lactique qui se trouve sous forme de lactate de chaux soluble est envoyé dans des cuves de décomposition et de classification. L'acide lactique est alors décoloré au noir animal, lavé à l'acide chlorhydrique et envoyé à la concentration. P. K.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 421.

Collegium.

13. VIII. 1910.

The Effect of Temperatures on the Reaction of Commercial Sulphide of Arsenic with Lime.¹⁾

Der Einfluss der Temperatur auf die Reaktion zwischen technischem Schwefelarsen und Kalk. — L'influence de la température sur la réaction entre le sulfure d'arsenic du commerce et la chaux.

LOUIS E. LEVI, A. M., Ph. D., and EARLE V. MANUEL, S. B.

Arsenic sulphide or red arsenic is used by many tanners for dehairing solutions on account of the real or imaginary beneficial effect upon the grain of the skin and at the same time more completely removing the fine hairs. The commercial sulphide of arsenic, realgar or orpiment, more often a mixture of both, is used for this purpose. The value for depilation depends upon the amount of alkali soluble sulphide present and also quite largely upon the state of division. The finer the material the more easily it will react with the lime. Stiasny²⁾ has contributed the best series of results on the action of sulphide of arsenic upon lime and its value as a depilant. It is shown that calcium sulphhydrate is formed and is the active compound which removes the hair. The maximum results are obtained when the lime and arsenic sulphide are thoroughly slacked together and a large excess of lime must be present as is always the case in practical work. In practical application of the above depilatory the question arose as to the effect of different temperatures upon the reaction of lime and the sulphides of arsenic and to throw light upon this subject a series of experiments were carried out. The lime used in these experiments was calcined marble, which produces as pure a lime as can be obtained without resorting to the lime produced by precipitation and incineration. This pure lime was chosen for our experiments, rather than the commercial variety, in order that there might be as little mineral impurity in the by-products of the reaction as possible. The arsenic sulphide used was the usual quality of commercial imported red arsenic, which was shown by analysis to be a mixture of realgar and orpiment, as are the majority of samples known and imported as red arsenic.

The analysis of the samples used in these experiments is as follows:

Arsenic	63.17%
Sulphur	34.16%
Impurities	2.67%

I. Action at room temperature 70° F. = 21° C.

¹⁾ Reprint, kindly sent by the authors, from „Hide and Leather“, May 7, 1910.

²⁾ Gerber 1906, 272.

Lime and arsenic scarcely react at this temperature. To ascertain whether any arsenic sulphide was dissolved or rather reacted with the lime at this temperature (70° F.), one part of arsenic sulphide was mixed with ten parts of lime, slacked and mixed with sufficient water to form a milk of lime. The product of the reaction was filtered and tested according to the following method suggested by Stiasny. A portion of the solution was titrated with tenth normal hydrochloric acid with phenolphthalein as indicator, until the red color disappeared, representing hydroxyl compounds which corresponded to the lime concentration and then methylorange was added and acid run in until a permanent precipitate of yellow sulphide of arsenic was formed. This indicated the amount of sulphhydrate compound that was present. So very slight a reaction was found to have occurred that a large quantity of material was used in order to get enough for examination and the product obtained by the precipitation with acid was examined. It was found to consist of a mixture of arsenic oxides and sulphides, probably calcium sulphoxyarsenate was the soluble compound that was formed at the same time. As the action at room temperature was so weak, we tried the

Reaction at Higher Temperatures.

Ten grams of lime were slacked in about 250 c.c. of water and the milk of lime cooled to the temperature at which it was desired to work, when an exact quantity of arsenic sulphide was added. After keeping the mixture at this temperature for some time, stirring vigorously, the mixture was cooled and an aliquot portion was examined according to the above method. The following are the results of the different analyses, showing the efficiency of the lime and arsenic sulphide at different temperatures and with variable amounts of lime and arsenic sulphide taken:

(a) 2g Arsenic Sulphide, As_2S_3 + 10g Lime, CaO .

	50° C.	60° C.	70° C.	80° C.	100° C.
Weights in grams at	122° F.	140° F.	158° F.	176° F.	212° F.
$Ca(OH)_2$42	.41	.32	.31	.31
$Ca(SH)_2$066	.106	.095	.106	.106
% As_2S_3 used up as $Ca(SH)_2$	51.05	82.00	73.40	82.00	82.00

No brown compound formed at this stage.

(b) 5g Arsenic Sulphide As_2S_3 + 10g Lime, CaO .

	50° C.	60° C.	70° C.	80° C.	100° C.
Weights in grams at	122° F.	140° F.	158° F.	176° F.	212° F.
$Ca(OH)_2$41	.38	.30	.31	.30
$Ca(SH)_2$24	.29	.27	.23	.27
% As_2S_3 used up as $Ca(SH)_2$	74.25	89.72	83.54	71.12	83.54

No brown compound at this stage.

(c) 1g Arsenic Sulphide As_2S_3 + 10g Lime, CaO .

	50° C.	60° C.	70° C.	80° C.	100° C.
Weights in grams at	122° F.	140° F.	158° F.	176° F.	212° F.
$Ca(OH)_2$37	.37	.28	.28	.29
$Ca(SH)_2$56	.55	.55	.55	.55
% As_2S_3 used up as $Ca(SH)_2$	86.63	85.09	85.09	85.09	85.09

Brown compound showed up here slightly.

(d) 2g Arsenic Sulphide $As_2 S_3$ + 10g Lime, CaO .

	50° C.	70° C.	80° C.	100° C.
Weights in grams at	122° F.	158° F.	176° F.	212° F.
$Ca(OH)_2$33	.36	.39	.36
$Ca(SH)_2$	1.04	1.04	1.07	1.07
% $As_2 S_3$ used up as $Ca(SH)_2$	80.44	80.44	82.77	82.77

Brown compound showed up in large quantity. A larger quantity of the brown compound formed at the higher temperatures was prepared at (212° F.) 100° C. in an open dish. The supernatant liquor was decanted and the brown compound analyzed after being freed from lime by the use of very dilute Formic acid. The compound dried at 100° C. and analyzed:

Arsenic	66.25 %
Sulphur	18.80 %
Oxygen by diff.	15.95 %

It appears from the analysis that metallic arsenic is formed in the reaction and the non-metallic material is of the liver of sulphur type of compounds. In conclusion, we wish to say that the apparent high result in (b) second column is due to the difficult end point of the titration with methyl orange, as this indicator is greatly influenced by the hydrogen sulphide formed in the reaction. Also that the maximum yield of calcium sulphhydrate (the active principle of arsenic — lime depilatories) is obtained when the proportion of arsenic sulphide to lime does not exceed 1 of the former to 10 of the latter.

Also that a good yield of the active sulphhydrate is obtained at moderate temperatures, no decomposition material being formed.

Lastly, that high temperatures are to be avoided in the preparation of arsenic lime liquors.

LABORATORIES OF PFISTER & VOGEL LEA. CO. MILWAUKEE, WIS., March 17, 1910.

Probleme der Lederindustrie.¹⁾

Problems of the leather industry. — Problèmes de l'industrie du cuir.

Von Prof. H. R. PROCTER.

Die Lederbereitung ist eines der ältesten Gewerbe, das aber trotz seiner grossen Entwicklung weniger durch die wissenschaftliche Forschung beeinflusst wurde, als viele andere Industrien. Dies ist nicht so sehr durch den Widerstand der Gerber wie durch die Schwierigkeit der Probleme und die Kostspieligkeit der Versuche zu erklären. Die Einführung der Chrom- und Aldehydgerbung, die von den alten Gerbmethodeu durchaus abweichen und von diesen alten Erfahrungen keinen Nutzen ziehen konnten, hat den rein empirischen Charakter der Lederindustrie beiseitigt und ein neues Feld angewandter Wissenschaft geschaffen.

¹⁾ Unwesentlich gekürzte Uebersetzung eines Vortrages, gehalten vor der Society of Chemical Industry in Leeds am 21. Februar 1910.

Wird die nasse, leicht in Fäulnis übergehende Haut getrocknet, so resultiert ein hartes, horniges Produkt, das für die meisten Zwecke un verwendbar ist. Das erste Problem war also, der Haut während der durch Trocknen bewirkten Konservierung die Weichheit zu erhalten. Dies wurde in prähistorischen Zeiten in verschiedener Weise gelöst, und zwar entweder durch Behandeln mit Fetten und mechanischer Bearbeitung während des allmählichen Trocknens, teilweise auch unter Mitwirkung des Rauches von Holzfeuer; oder durch einzelne Rinden und Früchte, die vielleicht zuerst zu Färbzwecken verwendet wurden; oder durch Alaun, der in manchen Gegenden als natürliche Auswitterung tonhaltiger Schiefer vorkommt, und vermutlich zuerst als Ersatz von Salz verwendet wurde, dessen konservierende Eigenschaften schon lange bekannt sind. Die Entfernung des Haares, die anfangs zufällig als Begleiterscheinung der Fäulnis beobachtet und demgemäss vorgenommen wurde, ist später durch Anwendung von Kalk bewirkt worden; auch Verbesserungen im Färben und Zurichten wurden allmählich eingeführt, so dass schon im alten Aegypten die geheime Kunst des Gerbers eine hohe Stufe der Entwicklung gewonnen hatte. Von dieser Entwicklung wurden allerdings nur die Detailarbeit nicht aber die Prinzipien der Lederbearbeitung berührt und dies gilt auch für die meisten Fortschritte des vorigen Jahrhunderts, die ja mehr in der Verdrängung der Handarbeit durch maschinelle Mittel als in dem Auffinden wesentlich neuer Ideen bestanden.

Bei der Besprechung der Gerbereiprobleme sei mit dem Vorgang des Enthaarens begonnen. Für Schaffelle, bei welchen die Wolle einen grösseren Wert repräsentiert als das Fell, wird auch heute noch die primitive Methode der Fäulnis verwendet, wenn auch das übliche Schwitzverfahren eine Verbesserung darstellt. Danach werden die Felle in geeigneten Räumen aufgehängt, Feuchtigkeit und Temperatur sorgfältig geregelt und der Verlauf des Prozesses stetig bewacht. Wolle und Haar, die scheinbar aus der Lederhaut herauswachsen, sind tatsächlich ein Produkt der Epidermis, die nicht nur als äussere Schicht die gesamte Oberfläche bedeckt, sondern auch den Haarschaft in Form einer Einstützung umgibt. Während die eigentliche Lederhaut aus weissen Fasern (Collagen) gebildet ist, die beim Erhitzen mit Wasser leicht in Gelatine verwandelt werden, bestehen Epidermis und Haare aus Keratin, das sich ähnlich wie coaguliertes Eiweiss verhält. Dies erklärt die verschiedene Wirkung chemischer Agentien auf diese beiden Haut-Teile. Die gelatinöse Faser wird durch Alkalien nur geschwellt und in feinere Einzelfasern zerlegt, wogegen die Epidermis aufgeweicht und schliesslich in Lösung gebracht wird. Für diesen Zweck wird gewöhnlich Kalk verwendet, der sich nicht nur durch seine Billigkeit sondern auch durch seine begrenzte Löslichkeit hierzu eignet, welch' letztere eine Verwendung im Ueberschuss ohne die Gefahr allzu starker Lösungen gestattet. Ein- bis dreiwöchentliche Behandlung der Felle oder Häute mit Kalkmilch in geeigneten Geschirren erfüllt den beabsichtigten Zweck. Durch Einhängen und mechanische Bewegung in diesen Aeschern kann der Prozess beschleunigt werden, da die Konstanterhaltung der gesättigten Kalklösung durch die Bewegung der ungelösten Kalkteilchen, befördert wird.

Durch Zusatz von alkalischen Salzen, besonders aber von Schwefelnatrium kann die Aescherwirkung beschleunigt werden. Die Wirkung der Sulphide unterscheidet sich hierbei wesentlich von der der Hydroxyde, insofern

als erstere die Lederhaut nur sehr wenig schwellen und die Keratingebilde rasch auflösen. Hydrosulphidionen allein zeigen diese Wirkung nicht; aequimolekulare Mengen von Hydrosulphid und Hydroxydionen wie sie eine Lösung von Schwefelnatrium vorstellt geben den grössten Effekt¹⁾. Schon durch Zusatz kleiner Mengen von Schwefelnatrium zum Kalkäsker kann eine deutliche Beschleunigung erzielt werden unter Schonung des Haares, das vollständig versulzt und zerstört wird, wenn konzentriertere Lösungen Verwendung finden.

Frische Kalklösungen sind als steril zu betrachten, durch Anreicherung mit gelöster Hautsubstanz werden sie jedoch zum Nährboden für Bakterien geeignet. Während sterile Aescher nur wenig lösend aber stark schwellend wirken, üben alte (Bakterien-haltige) Aescher eine erhöhte lösende und verringerte schwellende Wirkung aus. Die lösende Wirkung erstreckt sich auch auf die Epidermis und erscheint hierdurch als spezifisch haarlockernd. Je nach der Absicht, Hautsubstanz zu schonen (Sohlleder) oder weiches Leder (Fein- und Oberleder) zu erzielen, wird man mehr mit frischen oder mehr mit alten Aeschern arbeiten. Das Wesen des Aescherprozesses ist noch nicht vollständig klar und deshalb ist auch eine ganz befriedigende chemische Kontrolle noch nicht möglich. Denn einerseits ist die Wirkungsweise der einzelnen Aescherbestandteile nicht völlig bekannt und andererseits ist die Bestimmung der gelösten, wertvollen Hautsubstanz solange unmöglich, als man zwischen den Produkten der gelösten Epidermis und den Produkten des gelösten Coriums nicht zu unterscheiden vermag.

Nach der mechanisch erfolgten Entfernung der Haare muss der in den Häuten befindliche Kalk entfernt werden, der etwa 30% vom Nassgewicht ausmacht und Missfärbung und teilweise Zerstörung des Gerbstoffs oder zu nächst Neutralisation der sauren Gerbbrühe verursachen würde. Für Sohlleder ist die Erhaltung des geschwellten Zustandes erwünscht; man hat daher in früheren Zeiten nur oberflächlich mit Wasser gewaschen, wodurch allerdings nur sehr wenig des absorbierten Kalks entfernt wurde, da Alkalien von der Hautsubstanz hartnäckig zurückgehalten werden; letzteres ist vielleicht durch das Zustandekommen einer chemischen Verbindung zu erklären, die nur langsam hydrolysiert wird. Heute entfernt man wenigstens einen Teil des Kalks, auch für Sohlleder, durch Säurebehandlung, da die Gerbbrühen der modernen vegetabilischen Gerbung nur wenig durch Gährung gebildete Säuren enthalten. Die Entkalkung mit Säuren erfordert viel Aufmerksamkeit; ein Ueberschuss ist — besonders bei starken Säuren — sorgfältig zu vermeiden, einerseits, weil die Haut für Säuren nicht weniger Affinität hat als für Alkalien und andererseits, weil übermässige Schwellung durch Säuren eine nachteilige Wirkung auf das Leder ausübt und eine Neutralisation in den Gerbbrühen, die ebenfalls sauer sind, nicht stattfindet. Die Verwendung schwacher Säuren ist leichter, weil die geringe Konzentration der Wasserstoffionen übermässige Schwellung verhindert, was sich aus der Hydrolyse der Haut-Säure-Verbindung ergibt. Eine so schwache Säure wie Borsäure kann ohne nachteilige Folgen im Ueberschuss verwendet werden; Essigsäure, Milchsäure und sogar Ameisensäure erfordern viel weniger Vorsicht als die stärkeren Mineralsäuren.

¹⁾ Der Gerber 1906.

Ledersorten, für welche Weichheit und Geschmeidigkeit verlangt wird, wie z. B. Schuhoberleder, müssen in vollkommen ungeschweltem Zustand zur Gerbung gelangen. In diesen Fällen wird die Entkalkung zwar zum grösseren Teil vielfach durch stark verdünnte Mineralsäure-Lösungen bewirkt, doch muss dieser Prozess durch einen jener Gährungsvorgänge zu Ende geführt werden, die seit altersher hierfür Verwendung finden. Das einfachste Beispiel davon ist die Kleienbeize. Kleie wird mit warmem Wasser angemacht und gähren gelassen. Hierbei wird die vorhandene Stärke durch die Wirkung des in der Kleie vorhandenen ungeformten Fermentes Cerealin in gährungsfähige Zucker verwandelt, welche durch die in den Geschirren stets vorhandenen Gährungskeime in Milch- und Essigsäure aufgespalten werden. Da die Wirkung dieser Bakterien durch kleine Mengen freier Säure gehemmt wird, so stellt eine solche Beize eine sich selbst regulierende Entkalkungsflüssigkeit dar. Die gleichzeitig entwickelten beträchtlichen Mengen von Wasserstoff und Kohlendioxyd verursachen ein Emporsteigen der Felle in den Geschirren.¹⁾

Leider ist es unmöglich, unter exakten bakteriellen Bedingungen zu arbeiten, da Fäulnis- und Buttersäure-Bakterien stets anwesend sind und bei eventuellem Ueberwuchern verderbliche Wirkungen ausüben. Diese Gefahr verlangt eine besondere Beachtung der günstigen Gährungsbedingungen, wie Temperatur, Zucker- und Säuregehalt der Brühe. Häufige Reinigung der Gährgeschirre mit heissem Wasser, Einhaltung einer constanten Temperatur von ca. 20° C. und Einleitung der Gährung durch Zusatz einer normal verlaufenden Kleienbeize sind diesbezüglich empfehlenswerte Hilfsmittel.

(Schluss folgt.)

Extracts from Auszüge aus anderen Extraits
other Journals: Zeitschriften: d'autres journaux:

Ueber Lederbildung und Lederprodukte.

(„Allgemeine Gerberzeitung“ XII. Jahrg. No. 12, 19. März 1910
und No. 14, 2. April 1910.)

Aus einem Vortrage von Professor B. Kohnstein.

Leder ist eine chemische Verbindung der tierischen Hautsubstanz mit vegetabilischen tanninhaltigen Gerbmitteln, oder mit mineralischen Stoffen, zumeist aus der Eisengruppe, des basischen schwefelsauren Eisen-, Chrom- oder Thonerdeoxyds, endlich mit Oelen, mit Formaldehyd, entstanden durch Adsorption. Das Resultat dieses chemischen Prozesses verleiht der Haut andere Eigenschaften, sie wird widerstandsfähiger gegen Hitze, unterliegt nicht mehr der Fäulnis und quillt in Wasser nicht mehr so auf. Ueber den Gerbprozess, über die Definition des Leders herrschen sehr viele Ansichten. Manche bezeichnen den Prozess als einen chemischen, andere als einen rein mechanischen, physikalischen, andere wieder als einen chemisch-physikalischen. Manches Leder verdient wohl die Definition eines auf physikalischem Wege hergestellten Produktes, besonders dann, wenn der auswaschbare Gerbstoff

¹⁾ Vergleiche Wood, Journal of the Society of Chemical Industry 1890 S. 27; 1898 S. 422; 1897 S. 510.

den chemisch gebundenen überträgt. Eine bedeutende Rolle spielt im Gerbereiprozess die Diffusion. Graham, der die Gesetze der Diffusion uns lehrte, fand, dass freie Säuren und Basen, was Diffusionsvermögen anbelangt, die erste Stelle einnehmen, die neutralen Salze ihnen wenig nachstehen. Eine grosse Menge Stoffe aber gibt es, die ausserordentlich träge diffundieren; hierher gehören Eiweissstoffe, Gummi, Harze, Caramel und auch unsere vegetabilischen Gerbstofflösungen. Wenn wir das Diffusionsvermögen der Salzsäure mit 1, also als Grundzahl annehmen, so diffundiert Kochsalz 2.33, Eiweiss 49. Wir sehen schon aus diesem Beispiel, dass die mehr geronnenen, pektösen Körper ausserordentlich schwierig diffundieren. Man nennt erstere, also jene rasch diffundierenden Körper, „Kristalloide“ zum Unterschiede von jenen schwer durch die Membran durcheilenden Körpern, welche wir als „Kolloide“ bezeichnen. Fischer und Magnus fassten die Membrandiffusion als Folge von Kapillarwirkung auf, daher auch manchmal die Ansicht verbreitet ist, der Gerbeprozess beruhe auf reiner Kapillarwirkung. Die Diffusion verschiedener Flüssigkeiten durch das kolloidale Membran tritt schon in den Vorarbeiten, in den ersten Phasen vor dem Gerbeprozesse, ein. Das Erweichen der Haut, wobei die kolloidale Substanz wie Blut und etwa noch von der Konservierung vorhandene Kristalloide, wie Kochsalz, aus der Haut entfernt werden sollen, das Schwellen der Häute mit frischer Kalkmilch oder die Behandlung der Blößen in Schwellfarben mit anorganischen oder organischen Säuren, das Entkälken und Beizen der Hautblößen, das Neutralisieren der freien Säuren im Leder selbst — überall begegnen wir Diffusionserscheinungen, also physikalischen Prozessen, obgleich in manchen Fällen chemische Aktionen mit eingreifen; wie beim Schwellen mit Kalkmilch, wobei die in der Haut vorhandenen Naturfette verseift werden, oder bei Neutralisationen, in welchem Falle die chemischen Flüssigkeiten aufeinander einwirken, aber niemals tritt in den benannten Fällen eine Lederbildung ein. Die in der Haut vorhandenen Eiweiss- und Glutinkörper bleiben in ihrem chemischen Charakter unverändert. Wir wissen, dass ein kolloidales Membran durch die Einwirkung von Alkali oder Säure oder kaltem Wasser schwellt, sehr stark aufnahmefähig für Wasser wird. Wir brauchen nur eine Tafel Leim ins kalte Wasser zu tauchen, um dieses Gesetz zu demonstrieren. Die Einwirkung des Gerbstoffes auf eine derartig geschwellte Haut wird beschleunigt, einmal weil sich die Hautfaser gedehnt, das Diffusionsvermögen dadurch erhöht wurde, andererseits, weil die leimgebende Substanz, die Eiweisskörper, auf ein grösseres Volumen gebracht, also verdünnt wurden und dadurch der chemische Prozess leichter und gleichmässiger verläuft. Freilich muss zuvor dafür Sorge getragen werden, dass der kristalloide Körper besonders die Säure früher, vor der Einwirkung der Kolloide, entfernt wird. Wenn nun der Gerbereiprozess ein chemischer Vorgang ist, warum erhält der Gerber aus den Häuten als fertiges Leder die verschiedenen Gewichtsergebnisse, warum bei demselben Rendements die verschiedenen Mengen auswaschbaren Gerbstoffs in garem Produkte? Geschlecht, Rasse, Ernährung des Tieres, auch die Art und Güte des Gerbmateri als sind von Einfluss auf das Gewichtsergebnis des Leders, ebenso wie die Behandlung der Häute in der Vorarbeit, bei der Konservierung, beim Weichen und Aeschern. Eine Haut, die wenig chemisch wirksame Substanz enthält, bedingt durch hohes Alter oder schlechte Ernährung des Tieres, von

der sie stammt, oder von Fäulnis oder die lösende Wirkung der Alkalien, der Kalkmilch bei zu langem Aeschern, die Eiweisskörper früher schon entfernte, kann nur ein lockeres, gehalt- und gewichtsloses Gewebe ergeben. Diffusions- und chemischer Prozess ist in diesem Falle leicht durchführbar. Aber solche behandelte Häute können nicht dasselbe Ergebnis im Gewicht des fertigen Leders zeigen, als gesunde, dichte, kräftige Häute bei normaler Vorarbeit, wo die Hautsubstanz erhalten blieb. Die Vereinigung des kolloiden Gerbstoff mit Eiweiss und Leimsubstanz braucht Zeit. Ebenso wie Eiweiss, Leim, Gummi, Zucker mit Kaliumbichromat erst nach längerem Lagern und Einwirken konstante, unlösliche Verbindungen geben, ebenso wie trocknende Öle, Trane mit der Haut erst Leder geben, wenn sie wiederholt gewalkt an die Luft kommen und in der Braut unter Wärmeentwicklung bei längerem Lagern die Lederbildung sich vollzieht, verhalten sich die vegetabilischen Gerbstoffe ähnlich. Man lässt aus der Fassgerbung die Leder auf Haufen längere Zeit zugedeckt, um den Gerbstoff zu fixieren, wie der Gerber sich ausdrückt, man lässt mit Gambier gegerbte Leder länger lagern, weil sie besser und zäher werden. Aber der Gerbstoff erleidet durch Gährung im Gerbprozesse Veränderungen, er wird im Satze in der Haut als unlösliche Modifikation „Phlobaphene“, „Catechine“ eingebettet und lässt sich nicht mehr auswaschen. Die Alaungerbung wird oft als ein nicht chemischer Prozess gedeutet, weil die Salze auswaschbar sind und die rohe Blösse resultiert. Nach Versuchen an der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt in Wien kann jedoch die Alaungerbung ebenso konstant und widerstandsfähig gemacht werden, wie jede andere vegetabilische oder Chromgerbung. Es ist dort Alaunleder gegerbt worden, das jedem Einfluss von Wasser und Hitze widersteht. Zur Beantwortung der Frage, ob das Chromleder dem vegetabilischen Leder vorzuziehen sei und warum sich dasselbe vermöge seiner Leichtigkeit und Zähigkeit nicht als Sattlerleder einführe, wird dargelegt: Das Chromleder gibt einen leichten Schuh, der gut die Fassung hält. Das Chromleder ist trocken, nicht fettig, dabei weich und zähe. Es lässt sich gut nähen, ohne dass die Nähte ausreißen. Wo das Leder stark auf Zug beansprucht wird, wie beim Sattlerleder, endlich wo ein fester, dichter, nicht leicht abschiebbarer Narben verlangt wird, wie es beim Sattlerleder gewünscht wird, konnte sich das Chromleder noch nicht einführen. Theorie und Praxis sind eifrig bemüht, die jungen Erfahrungen beim Chromleder weiter auszudehnen, es wird mancher Nachteil in der Qualität rasch behoben und es werden sicherlich auch die oben angeführten Mängel bald schwinden. Aber etwas anderes ist es, was dem Chromleder anhaftet, ein physikalisches Gesetz, das wir aus dem Leder nicht nehmen können, das nicht umzustossen geht: — das Chromleder ist ein verhältnismässig guter Wärmeleiter, das vegetabilisch gegerbte Leder ein ausgesprochen schlechter Wärmeleiter. Das Chromleder stellt eine Haut vor, die mineralisiert ist, wo die Fasern also von einem guten Wärmeleiter umgeben sind. Das Chromleder wird also im Sommer warm, im Winter kalt sein. Bei der Reibung wird das Chromleder wärmer als vegetabilisch gegerbtes Leder und daraus lässt sich die Ursache der Klagen ableiten, warum der Chromlederschuh im Winter kalte, im Sommer warme Füße zeitigt, warum der Tourist den Chromlederschuh meidet. Dieselbe Ursache lässt das Chromleder nicht zur Reithose, nicht zum Reitsattel, nicht zum Geschirrlleder oder zum Kummelleder zu. R. L.

No. 422.

Collegium.

20. VIII. 1910.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Notice.

Members and Associates who intend taking part in the next Conference which will be held in Paris from Sept. 18th to 22nd are requested to notify the Hon. Sec. of the French Section, Mr. U. J. Thuau, 54, Rue de Bondy, Paris, France, of their intention.

Dr. J. Gordon Parker,
Hon. Gen. Sec.

Bekanntmachung.

Diejenigen Mitglieder, welche die Absicht haben an der nächsten Konferenz teilzunehmen, die vom 18. bis 22. September in Paris abgehalten werden wird, werden ersucht dies dem Sekretär der Französischen Sektion des I. V. L. I. C., Herrn U. J. Thuau, 54 rue de Bondy, Paris (Frankreich) mitteilen zu wollen.

Dr. J. Gordon Parker,
Hon. Gen. Sec.

Notice.

Les membres qui ont l'intention d'assister au prochain Congrès qui doit se tenir à Paris du 18 au 22 Septembre sont priés de bien vouloir le faire savoir au Secrétaire de la Section Française de l'A. I. C. I. C. Mr. U. J. Thuau, 54 rue de Bondy à Paris.

Dr. J. Gordon Parker,
Hon. Gen. Sec.

The American Leather Chemists Association (A. L. C. A.).

The Seventh Annual Meeting of the American Leather Chemists Association will be held this year in conjunction with the meeting of the National Association of Tanners, in *Chicago*, Illinois, *on Thursday, Friday and Saturday, October 6th, 7th and 8th, 1910*, and the American Leather Chemists Association cordially extends an invitation to the International Association of Leather Trades Chemists, to be represented at this Meeting.

Probleme der Lederindustrie.

Problems of the leather industry. — Problèmes de l'industrie du cuir.

Von Prof. H. R. PROCTER.

(Fortsetzung.)

Die Kleienbeize findet selten alleinige Anwendung, sondern wird meist nach einer Mistbeize zur vollständigen Entfernung des Kalkes verwendet. Diese Mistbeizen (Vogel- und Hundemistbeize) stellen Gärungen ganz anderer Art dar, insofern als die Brühen stickstoffhaltige Stoffe aufweisen und gewöhnlich alkalisch reagieren. Ihre Wirkung ist weniger den Bakterien selbst als den sekundär gebildeten Verdauungsfermenten zuzuschreiben, welche katalytisch wirksam sind. Die Hühner- oder Taubenmistbeize wird in der Regel für schweres Oberleder, die Hundemistbeize für feinere Ledersorten, wie leichtes Schuhoberleder, Handschuhleder und Moroccos verwendet. Beide Beizarten sind durch anaerobe Bakterien und deren Produkte bedingt, aber die aktiven Organismen sind in beiden Fällen verschieden und es ist fraglich, ob diese Verschiedenheit auf die in den verwendeten Substraten vorhandenen Bakterien zurückzuführen ist oder ob sie durch zufällige, von aussen stammende Fermente bedingt wird, für deren Wachstum die verdünnten Mistbrühen spezifische günstige Nährböden abgeben.

Die Hundemistbeize wurde sehr eingehend von Wood, sowie von Popp und Becker untersucht; das praktische Ergebnis dieser Arbeiten bildet das Hundemistersatzmittel „Erodin“, welches aus einem Nährboden von peptonisierter Hautsubstanz und einem Gemisch ausgewählter Bakterien-Reinkulturen besteht, die wohl die Keratinstoffe angreifen, aber Gelatine nicht verflüssigen. Erodin wird vielfach und erfolgreich in mehreren Zweigen der Lederfabrikation verwendet; in der Fabrikation von Chrom-Chevreaux aber konnte es die Hundemistbeize bisher nicht verdrängen. Die Frage, ob die Wirkung der Mistbeize durch Verdauungsfermente zustande kommt, wurde von Wood dahin beantwortet, dass Pepsin nur in saurer Brühe wirkt, hier also nicht in Betracht kommen kann, während Trypsin in alkalischer Lösung nicht nur Albuminoide angreift, sondern auch Fette emulsiert, also beizende Eigenschaften besitzt. Hingegen bildet Trypsin selbst ein ausgezeichnetes Nährmittel für Bakterien und es ist daher höchst unwahrscheinlich, dass es in einer Hundemistbeize, welche vor Gebrauch einer mehrwöchentlichen Fermentierung unterworfen wurde, unverändert enthalten ist.

Röhm und Haas haben den Gedanken der Trypsinwirkung vor Kurzem wieder aufgenommen und bringen unter dem Namen „Oropon“ ein Produkt in den Handel, welches Pancreas-Fermente und Ammoniumchlorid enthält und ohne vorherige Fermentierung günstige Beizwirkung ergibt, was durch Versuche und durch Verwendung in grossem Maassstabe bestätigt wurde. Oropon bewirkt vollständige Entkalkung und macht eine Kleienbeize entbehrlich.

Hundemistbeize bewährt sich nur für leichte (dünne) Ledersorten, da dicke Häute durch diese rasch verlaufende Beizwirkung in den äusseren Partien weitgehend angegriffen (gelöst) werden, ehe die inneren Teile von der Beize erreicht sind. Für dickere Häute wird daher die langsamer und milder wirkende Vogelmistbeize verwendet. Diese ist weniger Stickstoffhaltig und

besitzt ganz andere Bakterien (Streptococcen), als die Hundemistbeize. Während die Bakterien der letzteren Blutwärme zu ihrer Entwicklung verlangen, gedeihen die Bakterien der Vogelmistbeize schon bei niedrigerer Temperatur. Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Beizarten liegt, wie Wood zeigte, darin, dass der Vogelmist auch die Urinbestandteile enthält, die bei den Säugetieren gesondert abgeschieden werden. Bisher hat die Vogelmistbeize noch nicht ein ebenso eingehendes wissenschaftliches Studium gefunden, wie die Hundemistbeize; doch ist es zweifellos, dass sich ein Vogelmistersatz durch geeignete Wahl der Bakterien und des Nährbodens in einer dem Erodin analogen Weise erzielen lassen müsste. Es ist übrigens zu erwarten, dass man einst die gewünschten Wirkungen der verschiedenen Mistbeizen durch rein chemische Mittel wird erreichen lernen, wodurch alle Gefahren und Unsicherheiten der bakteriellen und Ferment-Wirkungen vermieden wären.

Hat die Haut alle besprochenen vorbereitenden Prozesse durchlaufen, so bildet sie eine mehr oder weniger gereinigte gelatinöse Masse von fasriger Struktur, die leicht in Fäulnis übergeht und beim Auftrocknen eine durchscheinende hornige Masse bildet. In diesem Stadium („Blösse“) setzt der eigentliche Gerbevorgang ein, der die Verwandlung von Blösse in Leder bezweckt. Es drängt sich hier die Frage nach dem Wesen dieser Verwandlung auf, die auf so verschiedenem Wege, wie z. B. durch Chromsalze, vegetabilische Gerbstoffe und Aldehyde erreicht werden kann. Knapp sieht das Wesen der Gerbung darin, dass die einzelnen Hautfasern, welche beim Eintrocknen der ungegerbten Haut zusammenkleben und eine hornige Masse bilden, isoliert und so behandelt werden, dass sie sich beim Trocknen einzeln verkürzen, ohne aneinander zu haften, und dass die Einzelfasern, das Absorptionsvermögen für Wasser verlieren, so dass sie die Fähigkeit des Zusammenklebens nicht wieder erhalten können. Diese Wirkung wird nach Knapp in der etwas primitiven Weise erklärt, dass die Faser oberflächlich mit der gerbenden Substanz überzogen wird, wodurch sie isoliert und wasserbeständig gemacht wird. Diese Annahme ist durchaus nicht überzeugend und entzieht sich einem direkten Beweis oder einer direkten Prüfung durch Wahrnehmung der schützenden Schichten.

Im Falle der Formaldehyd-Gerbung erscheint Knapps Ansicht offenbar unhaltbar; und auch für chromgares Leder ergibt sich die Unwahrscheinlichkeit, dass die geringen Mengen des vorhandenen Chrom-Hydroxyds für die erwartete Wirkung ausreichen sollten.

Eine andere, ältere Hypothese kommt von Humphrey Davy und bietet nicht geringere Schwierigkeiten. Demnach soll Leder eine salzartige Verbindung zwischen Gelatine und vegetabilischem Gerbstoff sein. Gegen diese Auffassung spricht die sehr wechselnde Zusammensetzung nicht nur des Leders, sondern auch der Gelatine-Gerbstoff-Fällung. Unsere heutigen Kenntnisse lassen es als wahrscheinlich erscheinen, dass in den verschiedenen Gerbmethodeu viele verschiedene Ursachen — chemische, physikalische und mechanische — zusammenwirken, um die Isolierung der Fasern und den Verlust des Wasser-Adsorptionsvermögens zu erzielen. Man sollte aus Ähnlichkeiten im Endergebnis nicht auf Gleichheit der Ursachen schliessen.

Isolierung der Einzelfasern und Entwässerung derselben konnte Knapp durch blosse Behandlung von Blösse mit Alkohol erzielen, wobei das leder-

artige Produkt allerdings durch Wasser wieder in Blösse rückverwandelt wird. Verwendet man eine sehr verdünnte alkoholische Stearinsäurelösung so werden die isolierten Fasern durch winzige Mengen Stearinsäure umkleidet, und das erhaltene Leder besitzt einen grösseren Grad von Geschmeidigkeit und Wasserbeständigkeit. Eine mehr komplexe Art der Lederbildung findet beim „Picken“ statt, wonach die Blösse zuerst mit Schwefelsäure behandelt wird, welcher eine kleine Menge Kochsalz zur Begrenzung der Schwellwirkung zugesetzt wurde, worauf eine Nachbehandlung mit konzentrierter Salzlösung stattfindet. Man erhält so ein dünnes, weisses Leder, das der Fäulnis widersteht und in getrocknetem Zustand solange beständig ist, als man es vor der Berührung mit Wasser schützt. Bei diesem Vorgang, der vom Verf. eingehend studiert wurde, handelt es sich erwiesenermassen um eine chemische Verbindung der amphoteren (Amino- und Carboxylgruppen enthaltenden) Haut mit der Säure, welche Verbindung für die Salzlösung semipermeabel ist und durch ihren osmotischen Druck Entwässerung bewirkt.

Von diesem Vorgang führt nur ein kleiner Schritt zur Alaun- und Chrom-Gerbung. Aluminium- und Chrom-Salze sind — entsprechend der geringen Stärke der betreffenden Basen — in wässriger Lösung weitgehend hydrolysiert. Die Haut nimmt die freie Säure auf und fixiert sie. Dadurch wird die Hydrolyse begünstigt, die zur Bildung kolloider, in Wasser unlöslicher basischer Salze führt, welche die Fasern umkleiden, oder mit ihnen Adsorptions- oder chemische Verbindungen bilden. Durch Zusatz von Salz wird die Faser entwässert und dadurch vor Schwellung und vor dem Zusammenkleben bewahrt. In der modernen Einbad-Chromgerbung ist die Hydrolyse des Chromsalzes schon in der Brühe bis zu jenem Grade vorhanden, dass unlösliche Chromverbindungen noch nicht entstehen. Werden dieser Brühe durch die Haut kleine Säuremengen entzogen, so werden gleichzeitig relativ grosse Mengen unlöslicher basischer Chromsalze in der Faser niedergeschlagen. Durch darauffolgendes Waschen und Neutralisieren wird sowohl die zurückgebliebene Säure entfernt, als auch die Basizität und Unlöslichkeit der fixierten Chromverbindung erhöht. Ob es sich hierbei um das Oxyd, Hydroxyd oder ein basisches Salz des Chroms handelt, ist noch nicht endgiltig aufgeklärt; sicher ist, dass man die im Leder befindliche Säuremenge beliebig verringern kann, ohne die Qualität des Leders zu schädigen, dass aber bei Erreichung einer alkalischen Reaktion ein horniges, anscheinend notgares Leder resultiert. Das Zweibad-Chromleder unterscheidet sich von dem Gesagten nur dadurch, dass das basische Chromsalz erst durch Reduktion der Chromsäure durch Thiosulfat erzeugt wird. Ob die Chromgerbung, welche sich von der Aluminium- und Eisengerbung nur graduell unterscheidet, auf einer Absorption und Umkleidung der Fasern mit dem kolloiden Chromoxyd (in irreversibel unlöslichem Zustande) beruht, oder ob es sich um eine innigere Art von Verbindung handelt, ist noch nicht bekannt.

Die Aldehyd- und besonders die Formaldehyd-Gerbung scheint in noch höherem Grade ein chemischer Vorgang zu sein. Aldehyde haben die besondere Fähigkeit, sich mit verschiedenartigen Stoffen zu vereinigen, unter Bildung neuer und vielfach unlöslicher Verbindungen. Aber, abgesehen davon, ist es schwer, sich eine Vorstellung darüber zu machen, wie ein flüssiger Körper, wie Formaldehyd, eine beständige Umkleidung der Hautfasern be-

wirken könnte, wodurch Zusammenkleben und Fäulnisfähigkeit verhindert und Wasserbeständigkeit erreicht werden sollte. Die ausserordentlich kleinen Mengen von Formaldehyd, welche zur Gerbung ausreichen, führen vielmehr zu dem zwingenden Schluss dass die Faser-Oberflächen durch den Aldehyd derart verändert werden, dass sie unlöslich werden und das Vermögen verlieren, aneinander zu adhären. Dass diese Veränderung nur an den Oberflächen der Fasern erfolgt, wird einigermaßen durch die Tatsache gestützt dass ein Ueberschuss von Formaldehyd die Faser brüchig und mürbe macht, und dass dies auch bei Anwendung kleiner Aldehydmengen schliesslich eintritt, wenn man den Ueberschuss des nicht gebundenen Aldehyds nicht sogleich nach beendeter Gerbung entfernt (was gewöhnlich durch die Reaktion mit Ammonsalzen geschieht).

Die Fett- oder Sämisch-Gerbung war den Chemikern lange Zeit ein Rätsel. Für die Herstellung von Waschleder wird der Fleischspalt von Schaffellen nach geeigneter Entkalkung mit Tran behandelt, bis das Wasser durch den Tran verdrängt ist. Letzterer durchläuft einen Oxydationsprozess, wenn die Felle nach genügender Durchlüftung in Haufen liegen und Selbsterhitzung erleiden. Es hat sich gezeigt, dass nur Öle mit mehr als einer Doppelbindung zur Sämischgerbung geeignet sind, und dass ausser den vorzugsweise verwendeten Tranen auch Leinöl und in geringerem Grade Rüböl hierzu verwendet werden können (Fahrion).¹⁾ Rüböl wird bekanntlich für die Herstellung des weissen japanischen Leders benutzt. Die einfachste Erklärung der Sämischgerbung wäre dadurch gegeben, dass man eine mechanische Umkleidung der Fasern mit den firnisartigen Produkten der oxydierten Öle annimmt, aber diese Erklärung wird durch die Tatsache widerlegt, dass Sämischleder ohne Schädigung mit alkalischen Lösungen behandelt werden kann. Die genannten Stoffe müssten sich aber in Alkali lösen, wie ja auch vegetabilisch gegerbtes Leder, das nachträglich mit Tran behandelt wurde, von letzterem auf diese Weise befreit werden kann. Die Verbindung von Hautfaser mit Tran muss daher — sei sie physikalisch oder chemisch — eine innigere sein als dies durch Oberflächenumkleidung zustande kommen könnte. Fahrion zeigte auch, dass man durch Verseifung dem Leder einen Teil des Fettes entziehen kann, der sich durch Lösungsmittel nicht entfernen lässt. Der Verfasser hat vor einiger Zeit die Sämischgerbung als eine Aldehydgerbung aufgefasst, wonach während des Selbsterhitzungsprozesses aus dem Glycerin Acrolein entsteht, das den gerbenden Aldehyd vorstellt. Diese Ansicht kann nach den Beobachtungen Fahrions in dieser Form nicht mehr aufrecht erhalten werden; denn Fahrion zeigte, dass auch die freien Fettsäuren gerbend wirken. Es wäre aber möglich, dass Aldehyd beim oxydativen Abbau der Fettsäuren entstehen, und dann mit der Hautfaser chemisch reagieren.

Das Wesen der vegetabilischen Gerbung, die immer noch die wichtigste Art der Lederbereitung geblieben ist, kann noch nicht als aufgeklärt betrachtet werden. Die Ergebnisse der Kolloidchemie haben gezeigt, dass viele anscheinend gelöste Stoffe nur sehr feine Suspensionen oder Emulsionen bilden, deren Einzelteilchen mit Hilfe des Ultramikroskops sichtbar gemacht werden

¹⁾ Ueber die Vorgänge bei der Lederbildung. Z. f. angew. Ch. 1909, und Collegium 1910, S. 16.

können. Eine scharfe Grenze lässt sich zwischen wahren Lösungen (Zucker in Wasser) und offenbaren Emulsionen (Milch) oder Suspensionen (Tonaufschlemmung) nicht ziehen. Es ist bekannt, dass die Einzelteilchen solcher kolloider Lösungen elektrisch geladen sind (ähnlich wie die Ionen eines gelösten Elektrolyten) und dass Abscheidung erfolgt, sobald diese Ladungen entfernt oder neutralisiert werden. Analog den Ionenladungen können auch bei solchen Suspensionen die Ladungen positiv oder negativ sein, und die Niederschlagsbildung, welche beim Mischen entgegengesetzt geladener Kolloide auftritt, ist der Vereinigung von Ionen (z. B. Ba um SO_4) zu einem unlöslichen Körper sehr ähnlich.

Was die Gerbstoff-Gelatine-Fällung betrifft, so muss berücksichtigt werden, dass beide Komponenten kolloide Lösungen bilden, und dass die ultramikroskopischen Teilchen der Gelatine positiv, die des Tannins negativ geladen sind. Dass diese Fällung als Kolloidfällung und nicht als rein chemische Reaktion aufzufassen ist, wird heute allgemein angenommen; es muss hierzu aber bemerkt werden, dass die neueste Entwicklung unserer wissenschaftlichen Anschauungen dahin strebt, eine scharf abgrenzende Unterscheidung dieser beiden Begriffe aufzuheben. Die Gelatine-Gerbstoff-Fällung ist nun — ob rein chemisch oder nicht — kein streng quantitativer Vorgang, und es scheint, dass beim Waschen des Niederschlags mit heissem Wasser keine Grenze für die Gerbstoffabgabe zu ziehen ist. Andererseits lässt sich Knapps Ansicht der Faserumkleidung nicht exakt beweisen, es ist aber wahrscheinlich, dass der Vorgang anfangs als Oberflächenwirkung aufzufassen ist, dass aber schliesslich die ganze Fasermasse in Reaktion tritt. Wird ein fester Körper in eine Lösung gebracht (sei es eine wahre oder eine kolloide Lösung), und haben fester Körper und gelöster Stoff entgegengesetzte elektrische Ladungen, so wird der gelöste Stoff vom festen Körper angezogen, sodass sich an der Oberfläche des letzteren eine konzentrierte Schicht bildet. Diese Oberflächen-Kondensation (auch Adsorption genannt) führt in manchen Fällen zu einer wahren chemischen Wirkung oder zu einer innigen physikalischen Vereinigung, welche die Verbindung beständig und den Vorgang irreversibel werden lässt. Diese Erscheinungen werden dann besonders deutlich zu Tage treten, wenn die Oberflächenentwicklung des festen Körpers eine sehr grosse ist, was bei feinen Emulsionen oder Suspensionen oder bei einem Körper mit poröser oder faseriger Struktur der Fall ist. Im Falle der Behandlung von Häuten mit vegetabilischen Gerbbrühen oder anderen Lösungen, welche adsorbierbare Stoffe enthalten, wird demnach die Aufspaltung der Faserbündel in mikroskopische Einzelfasern, wie dies durch Aeschern erreicht wird, von grosser Bedeutung sein müssen. Es wird nicht nur die Geschwindigkeit der Gerbung, sondern auch die Menge (das Gewicht) des adsorbierten und schliesslich fixierten Gerbstoffes davon abhängen. Es ist eine Erfahrungstatsache, dass ungeschwellte Haut ein dünnes, hungriges Leder gibt, und dass man in irgend einem Stadium die Fasern aufspalten muss (sei es durch Kalk oder durch Säuren), um ein gut gegerbtes Leder zu erzielen.

Eine notwendige Voraussetzung für das Auftreten der Adsorption an den inneren Oberflächen der Haut bildet die Diffusion der Gerbbrühe. Es ist bekannt, dass wahre Lösungen viel rascher diffundieren als Kolloide, was man z. B. an der raschen Durchdringung nicht zu basischer Chrom- oder Aluminium-

Salzlösungen, und der langsamen Wirkung vegetabilischer Gerbbrühen sieht. Auch der Umstand, dass Diffusion nur von Orten höherer Konzentration zu Orten geringerer Konzentration erfolgt, findet praktische Beleuchtung in dem Umstand, dass die Stärke der Brühen allmählich gesteigert werden muss. Da gleichmässige Diffusion bei Verwendung schwächerer Brühen leichter erzielt wird, und da anfängliche starke Brühen die Aussenseiten der Haut rasch angerben und dadurch die Permeabilität dieser Schichten verringern, so ergibt sich — in Uebereinstimmung mit dem früher Gesagten — die Notwendigkeit, die Gerbung mit schwachen Lösungen zu beginnen, und allmählich zu immer stärkeren Lösungen fortzuschreiten.

(Schluss folgt.)

Extracts from Auszüge aus anderen Extraits
other Journals: Zeitschriften: d'autres journaux:

Le Chauffage à la Tannée.

(Revue „Le Cuir“ 15 avril 1910 Vol. III No. 8.)

Dans cet article, l'auteur donne quelques conseils sur la disposition des fours à combustion de la tannée ainsi que sur l'emploi d'un mélange de tannée et de charbon ou de tannée et de bois.

Entre autres conseils, par exemple, il faut que le foyer présente une grande capacité au dessus de la grille pour que l'on puisse employer le tan comme combustible. Il est avantageux également d'avoir des appareils d'alimentation automatique convergeant vers un conduit dont les cendres peuvent être éliminées automatiquement et enfin de plateaux sur lesquels la tannée a le temps de sécher avant d'être chargée dans le foyer.

La tannée qui a une teneur moyenne de 65 à 70% d'eau, a la composition suivante lorsqu'elle est desséchée:

Matières minérales	1.42%
Hydrogène	6.04%
Carbone	51.80%
Oxygène	40.74%
	<u>100.00</u>

son pouvoir calorifique est alors de 0.4 de celui du charbon ordinaire.

Dans la construction des foyers devant servir à la combustion de la tannée, les grilles doivent comporter des espaces vides pour permettre le passage de l'air et ces espaces doivent atteindre de 20 à 30% de la surface totale. Quant à la température du foyer chauffé avec du tan elle varie suivant l'état de sèche du tan mais on peut considérer que la température moyenne est de 820° Centigrades. Enfin dans la combustion de la tannée on relève dans les gaz brûlés une proportion d'acide carbonique plus grande que dans la combustion du charbon mais en revanche la quantité d'oxyde de carbone se trouve en plus faible quantité.

L'auteur termine en donnant les quantités de tannée à employer pour obtenir un cheval vapeur: il faut compter 5 Kilogs de tannée sèche (à 20% d'eau) soit 4 Kilogs de tannée absolument sèche ou enfin 8 Kilogs de tannée faiblement essorée c'est à dire à 50% d'eau.

P. K.

Recette pour enlever la Rouille des pièces de Machines.

(Revue „Le Cuir“ 20 Mai 1910 Vol. III No. 10.)

Le moyen employé ordinairement pour les pièces de machines rouillées consiste à les nettoyer avec de la poudre de ponce, du grès fin ou du papier émeri. On enlève en effet la rouille mais cela laisse des places blanches ou le métal n'est plus poli et rouille par suite à nouveau avec la plus grande facilité. Le moyen suivant permet d'enlever la rouille sans enlever au métal son poli primitif: on prépare une bouillie épaisse avec 15 g de prussiate de potasse, 15 g de savon mou, 30 g de craie lévignée, et la quantité d'eau nécessaire. On commence par couvrir la partie qui est rouillée avec une solution de 15 g de prussiate de potasse dans 30 g d'eau puis on frotte l'endroit avec le mélange décrit.

P. K.

Emplot des Rognares, déchets de Blanchissage etc.

(Revue „Le Cuir“ 20 Mai 1910 Vol. III No. 10.)

Les fabriques qui travaillent une grande quantité de cuir nourri et qui opèrent des travaux qui laissent de déchets de cuir gras, ont intérêt à traiter ces déchets pour en extraire la matière grasse qui peut être employée à nouveau.

Pour cet effet on place une certaine quantité de ces rognures de cuir nourri dans les bassins en cuivre ou en fer, on les recouvre avec de l'eau et on fait bouillir à feu nu. La chaleur de l'ébullition rend la graisse très fluide ce qui la fait sortir du cuir pour monter à la surface du liquide tandis que le cuir dégraissé a tendance à aller au fond. En pratiquant alors un refroidissement par addition de quelques seaux d'eau froide on obtient à la surface une masse de graisse que l'on recueille et qui peut servir à la nourriture de nouveaux cuirs en mélange avec de la graisse neuve.

P. K.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Oesterreichisch-Ungarische Sektion.

Herr Dr. Leopold Pollak, chemisch-technisches und analytisches Laboratorium in Aussig a. d. Elbe ersucht uns, im Anschluss an unseren Bericht über die Generalversammlung der Sektion vom 18. VI. 1910 (Collegium No. 415) bekannt zu geben, dass ausser der Versuchsanstalt in Wien nur sein Laboratorium vom Verein österr.-ungarischer Farb- und Gerbstoff-Extrakt-Fabrikanten als Garantielaboratorium in Oesterreich anerkannt wird.

Dr. Franz Neuner,
Schriftführer.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 423.

Collegium.

27. VIII. 1910.

Probleme der Lederindustrie.

Problems of the leather industry. — Problèmes de l'industrie du cuir.

Von Prof. H. R. PROCTER.

(Schluss.)

Es sei nun auf die Frage eingegangen, ob man die Diffusion und damit die Gerbung schwerer Ledersorten durch Anwendung physikalischer oder mechanischer Mittel beschleunigen kann. Wärme wirkt entschieden in diesem Sinne, lässt sich aber nur innerhalb enger Grenzen verwerten. Vor Jahren wurde Elektrizität als ein wirksames Mittel angepriesen, aber die erzielten Erfolge waren mehr durch die mechanische Bewegung als durch den Strom bedingt. Immerhin ist die Möglichkeit einer praktischen Verwertung der Elektrizität nicht ausgeschlossen. In dem Verfahren von L. A. Groth wurden die Häute in Geschirren zwischen zwei Elektroden eingehängt und ein Wechselstrom einwirken gelassen. Hierdurch wurde Elektrolyse der salzartigen Bestandteile der Brühe vermieden. In den Versuchen von S. Rideal¹⁾ wurde das Prinzip der elektrischen Kataphorese verwertet und es wurde eine erhöhte Gerbstoff-Absorption beobachtet. Es erscheint aber zweifelhaft, ob der Strom die Häute passiert oder nicht vielmehr den Weg geringeren Widerstandes um die Häute herum bevorzugt; ferner, ob der noch fragliche Gewinn an Geschwindigkeit die erhöhten Kosten kompensiert. In einem anderen Versuch der elektrischen Gerbung wurde der Strom in rotierende Gerbfässer geleitet; hierbei wurde tatsächlich eine ganz bedeutende Verkürzung der Gerbzeit erzielt; es hat sich aber herausgestellt, dass dieses Ergebnis durch die Bewegung und nicht durch den Strom verursacht war, und so haben diese Versuche den Ausgangspunkt für die Entwicklung der Fassgerbung mit konzentrierten Gerbrühen gebildet.

Eine der wichtigsten und schwierigsten Fragen der modernen vegetabilischen Gerbung betrifft den Einfluss von Säuren auf den Gerbprozess. In der Schllledergerberei ist die Verwendung saurer Brühen für die Herstellung eines festen, vollen Leders notwendig und auch für die Oberledergerbung ist eine deutlich saure Reaktion der Brühen erforderlich, da die Haut in alkalischem Zustand zur Gerbung gelangt, und alkalische Gerbrühen unwirksam sind. Die in den Gerbrühen spontan sich bildende Säure entsteht durch Gährung der zuckerartigen Bestandteile der Gerbmaterialeien. In der modernen Gerberei, wo konzentriertere Brühen verwendet werden und die Dauer ihrer Benutzung zu kurz ist, um erhebliche Säuremengen entstehen zu lassen, ergibt sich die Notwendigkeit eines direkten Säurezusatzes. Aus den bisherigen Untersuchungs-Ergebnissen eines meiner Schüler scheint hervor-

¹⁾ Journal of the Society of Chemical Industry 1891. p. 942.

zugehen, dass sehr geringe Säuremengen die Gerbstoff-Aufnahme verringern, dass bei wachsenden Säuremengen jedoch nach baldiger Erreichung eines Minimums deutliche Erhöhung der Gerbstoff-Aufnahme eintritt. Es scheint, dass die in geschwellter Blässe enthaltene Säuremenge während des Gerbprozesses teilweise — aber nicht vollständig — durch Gerbstoff verdrängt wird.

Bei der üblichen Sohlledergerbung werden die Blässen in den Suspenders mit schwachen, fast erschöpften Gerbbrühen zusammengebracht, deren Säuregehalt die in den Häuten vorhandenen Kalkreste neutralisiert und die alkalische Schwellung in eine saure verwandelt. In diesem Gerbstadium, welches durch allmähliche Verstärkung der Gerbbrühen und ihres Säuregehaltes gekennzeichnet ist, und etwa 10 Tage oder auch länger dauert, werden trotz der relativ geringen Stärke der Gerbbrühen mindestens 25% des im Laufe der gesamten Gerbung aufgenommenen Gerbstoffs absorbiert. Vollständige Entkalkung, gleichmässige Schwellung und Erzielung einer lichten Farbe sind wichtige Bedingungen für den erfolgreichen Verlauf der Suspenders-Gerbung. Die Verwendung alter, gebrauchter Brühen ist nicht nur durch ökonomische Rücksichten, sondern auch durch den Umstand geboten, dass die stärker adstringierenden Gerbstoffe entfernt sind, und dass die angereicherten Salze und sonstigen Nichtgerbstoffe einen mildernden Einfluss auf die Gerbung ausüben. Auch die unlöslichen Produkte langsamer Zersetzungs Vorgänge in Gerbbrühen sind diesbezüglich zu berücksichtigen. Bekanntlich liefern die Protocatechu-Gerbstoffe schwerlösliche Phlobaphene oder Rote, während die Pyrogallol-Gerbstoffe hellgelbe Ellagsäure abscheiden. Diese Ablagerungsprodukte sind nun in den späteren Stadien der Gerbung wertvoll, da sie Gewicht und Festigkeit liefern: sie sind hingegen in den ersten Stadien der Gerbung nicht erwünscht und dies ist ein weiterer Grund für die Bevorzugung alter, gebrauchter Brühen, aus welchen die unlöslichen Zersetzungsprodukte schon entfernt sind. Sollte sich in Ausnahmefällen eine Verstärkung der Suspenders-Brühen durch frische Materialien als notwendig erweisen, so dürfen hierzu nur leichte Gerbstoffe, wie Gambier oder Myrobalanen verwendet werden.

Die in den Suspenders begonnene Gerbung wird in den Handlers fortgesetzt und in den Layers beendet. In den letzteren werden sehr starke Brühen (bis zu 100° Bark) verwendet, zu deren Herstellung Gerb-Extrakte dienen. In diesen letzten Stadien wird nicht nur die Gerbung zu Ende geführt, sondern auch überschüssiger Gerbstoff mechanisch aufgenommen, so dass die Fasern im Sinne Knapps umkleidet und die Zwischenräume mit Phlobaphenen und Ellagsäure sowie auch mit überschüssigen löslichen Bestandteilen erfüllt werden, welche letztere beim Trocknen des Leders diesem einverleibt werden. Durch alle diese mechanisch aufgenommenen Stoffe wird nicht nur das Gewicht des Leders vermehrt, sondern auch die Dauerhaftigkeit und Wasserbeständigkeit erhöht.

In der vorliegenden kurzen Skizze mussten mit Rücksicht auf die geringe zur Verfügung stehende Zeit viele Fragen des praktischen Gerbers unerwähnt bleiben. Bei der Auswahl der zu besprechenden Punkte wurden diejenigen Fragen bevorzugt, welche ein allgemeines Interesse beanspruchen können.

Die Analyse des lohgaren Leders.

The analysis of vegetable tanned leather. — L'analyse du cuir au tannage végétal.

Nach dem auf der Versammlung der deutschen Sektion zu Frankfurt a. M.
am 12. Juni d. J. erstatteten Referat.

Von Dr. HANS SICHLING, Worms a. Rhein.

Für die Prüfung des lohgaren Leders werden heute mechanische und chemische Verfahren herangezogen. Es ist dabei massgebend der Griff, die Beschaffenheit des Narbens, Stärke des Leders (Maximum, Minimum und Mittel), Dehnung und Festigkeit, das spezifische Gewicht, Beschaffenheit und Verhalten des Lederschnittes gegen verdünnte Essigsäure (Durchgerbung), Wasserbeständigkeit, und vor allem dann auch das Ergebnis der in Einzelheiten gehenden technisch-chemischen Analyse.

Es lassen sich durch chemische Untersuchung eine Reihe praktisch wertvoller Anhaltspunkte, für den an Beobachtung gewöhnten Fachmann bestimmte Regelmässigkeiten und charakteristische Merkmale der verschiedenen Fabrikate feststellen.

Früher wurden im Leder durch den Chemiker hauptsächlich nur die Stoffe ermittelt, welche zur Beschwerung dienten, aber es bildete sich bald durch ausführliche Untersuchungen von zahlreichen und oft sehr von einander abweichenden Ledersorten veranlasst, ein gewisses System einer rationellen Lederanalyse heraus. W. Cronquist^{1*)}, A. M. Villon^{2*)}, Ferd. Jean^{3*)}, H. R. Procter^{4*)}, W. Eitner und Mitarbeiter^{5*)}, dann namentlich Jul. v. Schroeder haben sich in früheren Jahren mit der Zusammensetzung des Leders und chemischen Prüfungsmethoden beschäftigt. v. Schroeder bearbeitete mit seinen damaligen Assistenten Bartel, Paessler, Schmitz-Dumont an der früheren chemischen Versuchstation für Lederindustrie der Forstakademie zu Tharandt ein grosses Material und wir verdanken seinen eingehenden Forschungen bekanntlich eine grosse Zahl für die Gerbereipraxis überaus wertvoller Aufklärungen. Im Jahre 1897 erschien in Dinglers Polytechnischem Journal (305. Band, Seite 65 und ff.) nach dem Tode v. Schroeders eine Abhandlung von A. Bartel, betitelt: Untersuchungen über lohgare Leder und deren Zusammensetzung, die in umfassender Weise Lederuntersuchungen durch chemische Analyse zur allgemeinen Kenntnis brachte. Heute gehört dieser Gegenstand zu den alltäglichen Arbeiten der Gerbereilaboratorien. Es fehlt aber zur Zeit noch an einer gewissen Einheitlichkeit in der Arbeitsweise und es soll deshalb nun in Kürze gezeigt werden, wie die Analyse des lohgaren Leders nach v. Schroeders Vorschlägen ausgeführt wird. Ich folge im Wesentlichen den Angaben Paesslers in seinen als Manuskript gedruckten: „Untersuchungsmethoden des lohgaren und des chromgaren Leders und die Zuckerbestimmung in Gerbmaterien, Gerbeextrakten und Gerbebrühen“ für den Unterricht in der deutschen Gerberschule zusammengestellt, Freiberg 1904.

Probenahme und Zerkleinerung der Probe.

Da die verschiedenen Teile eines Fells mehr oder weniger abweichende Zusammensetzung aufweisen, ist grosse Sorgfalt darauf zu verwenden, dass man ein wirkliches Durchschnittsmuster erhält. Man schneide, wenn

*) Siehe die Literaturangaben am Ende dieses Berichts.

irgend möglich aus mehreren Fellen Stücke von verschiedenen Stellen heraus, vom Kern, Hals und Bauch. Für den Fall, dass nicht viel Material vorliegt, nehme man die Probe vom Hals, da sich herausgestellt hat, dass dieser Teil der Haut in seiner Zusammensetzung dem Durchschnitt sehr nahe kommt. Lackschichten entfernt man, wenn möglich mit geeigneten Lösungsmitteln und untersucht sie für sich allein. Für die ganze Lederanalyse sind mindestens 100 gr. erforderlichlich.

Die Lederstückchen werden nun grob geschnitten und der grösste Teil davon auf einer geeigneten Mühle, oder aber im Fall das Leder stark fett-haltig ist, durch sorgfältiges Schneiden in feine Stückchen weiter zerkleinert. Schleudermühlen haben sich sehr bewährt. Während des Vermahlens ist darauf zu achten, dass das Leder sich nicht zu stark erwärmt. Die geeignetste Form für die Analyse ist ein wolliges Pulver. Man schliesst das Lederpulver in eine trockene Flasche ein, und mischt vor jedesmaliger Entnahme gehörig durch.

Zusammensetzung des loh-garen Leders.

Es sind folgende Bestandteile zu berücksichtigen:

Wasser	0%
Mineralstoffe	0%
Fett	3%
Auswaschbare organische Stoffe { Gerbstoff	0%
{ Nichtgerbstoff	0%
Ledersubstanz { Hautsubstanz	0%
{ Gebundener Gerbstoff	0%
	<u>100,0%</u>

Es lassen sich ferner aus den gefundenen Zahlenwerten ermitteln:

Auswaschbare organische Stoffe	0%
Gesamt-Gerbstoff	0%
Stickstoffgehalt des Leders	0%
Stickstoffgehalt der Ledersubstanz	0%
Rendementszahl (R).	
Durchgerbungszahl (D).	

100 Teile Ledersubstanz { Gerbstoff	0%
{ Hautsubstanz	0%
	<u>100,0%</u>

Zuckerartige Stoffe	0%
Schwefelsäure (SO ₂) { gebundene	0%
{ freie	0%
Kalk (CaO)	0%

Es ist sehr zu empfehlen, bei vollständigen Lederanalysen die Reihenfolge der Bestandteile und der übrigen Zahlen, wie oben angegeben auszufüllen und beizubehalten, da der Vergleich mehrerer ähnlicher Untersuchungen dadurch wesentlich erleichtert wird und man nicht lange nach irgend einer bestimmten Zahl zu suchen hat. Natürlich wird man Zucker-, Schwefelsäure- oder Kalkbestimmung nur dann ausführen, wenn, wie aus einer Vorprüfung leicht zu ermitteln ist, anormale Mengen vorhanden sind oder sonst besonderes Interesse dafür vorliegt. Um ein abgerundetes Bild eines Fabrikats zu erhalten, reiht man den Ergebnissen der vollständigen Analyse

noch die Resultate der mechanischen Prüfung (spezifisches Gewicht, Stärke des Leders in mm, Dehnung, Festigkeit usw.) an.

Auf die einzelnen Bestimmungen soll nun etwas näher eingegangen werden. Es ist vorausgesetzt, dass ein normales, lohgares Leder zur Untersuchung vorliegt; denn die Ansatzmengen zu den einzelnen Wägungen und die Methoden selbst würden sonst verschiedentlich etwas modifiziert werden müssen. Die Abänderungen sind aber jedenfalls derart, dass sie nach einigen orientierenden Versuchen vom Chemiker leicht vorgenommen werden können.

Ich werde im allgemeinen davon absehen, längst bekannte analytische Verfahren ausführlich zu erörtern und werde mich vielmehr darauf beschränken, eben nur das Wesentliche der chemischen Untersuchung des lohgaren Leders hervorzuheben. Die einschlägige Literatur gibt ja namentlich auf dem Gebiete der anorganischen Analyse eine Menge nützlicher Ratschläge.

Wasserbestimmung.

10 gr Leder werden bei 100–105° im Trockenschrank getrocknet, bis Gewichtskonstanz eingetreten ist. Da durch das Mahlen des Leders leicht ein geringer Wasserverlust eintritt, infolge der unvermeidlichen Erwärmung während der Zerkleinerung, bestimmt man im Fall auf den ursprünglichen Wassergehalt besonderer Wert zu legen ist, den Gewichtsverlust auch in dem geschnittenen Leder. Nach v. Schroeders Untersuchungen⁶⁾ schwankt der Wassergehalt ungefetteter Leder (Sohlleder, Vacheleder, Brandsohlleder) innerhalb des Jahres um zirka $\pm 2\frac{1}{2}\%$, der gefetteten Leder (Riemenleder, Zeugleder, Fahlleder, Geschirrlleder, Oberleder, Wichaspaltleder) um etwa $\pm 2\%$. Man rechnet infolgedessen die sämtlichen Analysenzahlen auf den durchschnittlichen Wassergehalt um; dieser beträgt bei den ungefetteten Ledersorten (Lohgerbung natürlich immer vorausgesetzt) 18%; bei den gefetteten Sorten ist der Wassergehalt abhängig von der Fettmenge und er lässt sich hier aus der von v. Schroeder aufgestellten Formel berechnen:

$$W = \frac{1800 (100 - F)}{8200 + 18 (100 - F)}$$

wobei W den durchschnittlichen Wassergehalt, F den Fettgehalt im wasserfreien Leder bedeutet.

Mineralstoffgehalt (Asche).

Man verwendet für diese Bestimmung zweckmässig das geschnittene Leder, da das Pulver möglicherweise Eisenteilchen aus der Mühle enthält und dies zu kleinen Analysefehlern oder Irrtümern Anlass geben könnte. 5 gr werden in einer halbrunden 100 ccm fassenden Platinschale verascht. Das Veraschen soll langsam vor sich gehen, einmal, um durch zu hohe Temperatur keine Verluste an flüchtigen Alkalisalzen zu bekommen und dann auch, um ein Fortfliegen der mitunter ausserordentlich leichten Asche durch den Luftzug zu verhüten. Es erscheint daher angebracht, das Veraschen in einer Thonmuffel mit Gasheizung vorzunehmen, oder aber auch einen elektrischen Veraschungsapparat, bei dem sich die Temperatur wohl am besten regulieren lässt, anzuwenden. Doch stehen der Verwendung dieses Apparats die hohen Anschaffungskosten entgegen, die sich nur lohnen, wenn sehr viele Veraschungen täglich vorgenommen werden müssen. Geht die Verbrennung besonders schwierig vonstatten, so gibt man etwas Ammoniumnitrat auf den verkohlten Rückstand und erhitzt langsam bis zur Rotglut.

Überschreitet der Aschengehalt eine bestimmte Höhe, als welche etwa $1\frac{1}{2}\%$ bei wasserfreien lohgaren Ledern anzusehen ist, so liegt entweder fehlerhafte Behandlung der Felle in der Wasserwerkstätte vor, indem noch zuviel Kalk in der Haut steckt, auch kann das Leder stark gebleicht oder appretiert sein. Wenn der Aschengehalt über 2% hinausgeht, hat man anzunehmen, dass künstliche Beschwerung vorliegt. Man wird in diesem Falle durch Vorversuche auch schon im ursprünglichen Leder ermitteln, welches mineralische Beschwerungsmittel vorliegt und dann durch quantitative Analyse die vorhandene Menge feststellen. Der Gang der Untersuchung wird sich hier von Fall zu Fall etwas ändern; ein allgemeines Schema lässt sich kaum angeben. Durch Aufschliessung bekommt man, wenn nötig, die Bestandteile leicht in säurelöslicher Form und nach bekannten analytischen Grundsätzen wird dann getrennt und einzeln bestimmt. Es erscheint dann vor allem wichtig zu erfahren, in welcher ursprünglichen Form das Beschwerungsmittel aufs Leder kam.

Fettbestimmung.

20 gr des Lederpulvers werden in eine Filtrierhülse aus entfetteter Zellulose*) gefüllt und in einem Soxleth'schen Extraktionsapparat mit einem geeigneten Fettlösungsmittel extrahiert. Als solches kommt in Betracht Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther oder Benzin. Schwefelkohlenstoff wurde früher fast allgemein benützt und wird wohl noch jetzt viel für Fettbestimmung verwendet, es ist aber sicher, dass die andern genannten Lösungsmittel, besonders Tetrachlorkohlenstoff, für manche Zwecke gewisse Vorteile bieten. Man wird also das geeignetste Lösungsmittel d. h. ein solches das ausser Fett möglichst wenig fremde Substanzen aus dem Leder aufnimmt, ausprobieren müssen, oder für alle Fälle ein und dasselbe anwenden. Die Extraktionsdauer ist 3—4 Stunden bei ruhigem Sieden des Lösungsmittels. Dies wird dann abdestilliert und der Rückstand bei $100-105^{\circ}$ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das fettfreie Lederpulver wird aus der Hülse genommen und die flüchtigen Stoffe werden bei gelinder Wärme verjagt. Im Fall man über die Natur des Fettes etwas erfahren will, kann man Säurezahl, Jodzahl, Verseifungszahl, Unverseifbares nach den bekannten Verfahren bestimmen. Auch in den ungefetteten Ledern wird der Fettgehalt ermittelt, er schwankt hier im wasserfreien Leder zwischen $0,2$ und 30% und rührt von der Blösse selbst oder schwacher Fetzung (Abölen) her. Da auch Fettbeschwerung, sog. überfettete Leder nicht selten vorkommen, hat die Ermittlung eines Gehalts an Unverseifbaren Stoffen z. B. Paraffin besonderes Interesse.

Organische auswaschbare Stoffe, auswaschbarer Gerbstoff und Nichtgerbstoff.

Das fettfreie Lederpulver, das von der Fettbestimmung aus 20 gr Leder herrührt, wird in den Koch'schen Extraktionsapparat, aber ohne Sandschichte, eingefüllt und wie bei der Auslaugung der Rinden usw. üblich, über Nacht unter Wasserdruk gelassen. Dann extrahiert man bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden auf 1 Liter. Es herrschen noch verschiedene Ansichten über das, was man als auswaschbaren Gerbstoff und gebundenen Gerbstoff zu verstehen hat. Dementsprechend weichen auch die Bestimmungsarten etwas von einander ab. Procter nimmt z. B. die Extraktion

*) Hülsen No. 603 für Extraktionsapparate von C. Schleicher & Schüll, Düren, Rheinland.

bei 40—50° C. vor. Von der ausgewaschenen Flüssigkeit werden 100 cc (= 2 gr Leder) in einer Platinschale eingedampft und der Trockenrückstand wie bei der Gerbstoffanalyse üblich behandelt. Nach dem Wiegen wird verascht und es ergibt sich dann der Prozentgehalt an organischen (aschefreien) auswaschbaren Stoffen. Die Asche wird deswegen in Abzug gebracht, weil die löslichen Salze, die möglicherweise zur Beschwerung gedient haben, vom Wasser mit ausgezogen werden und mit den organischen Substanzen gewogen wurden; die Mineralstoffe sind aber bereits ermittelt worden (Asche).

Um das Verhältnis Gerbstoff: Nichtgerbstoff kennen zu lernen, werden nun 800 cc des Auszugs vorsichtig, am besten auf dem Wasserbade eingedampft, die konzentrierte Brühe wird in ein 200 cc fassendes Messkölbchen gespült und nach dem Erkalten auf 200 cc aufgefüllt. Sie dient zur Ermittlung des ausgewaschenen Gerbstoffs und der Nichtgerbstoffe. Es werden also genau wie bei der Gerbstoffanalyse 50 cc (4 gr lufttrockenem Leder entsprechend) eingedampft, getrocknet und (der Rückstand) gewogen. 125 cc der konzentrierten Lösung werden in üblicher Weise durch Schütteln mit Hautpulver entgerbt, 50 cc nach dem Filtrieren eingedampft usw.

Es ist zu beobachten, dass bei allen diesen Rückständen die Asche ab-zuziehen ist, das Eindampfen hat also in Platinschalen zu erfolgen, gleichgültig, ob das Leder normale Gerbung und Zurichtung aufweist oder ob es irgend welche Beschwerung erhalten hat. *)

Der Gehalt an auswaschbaren Stoffen ist bei den verschiedenen Leder-sorten grossen Schwankungen unterworfen; er kann bis zirka 25% ansteigen und es lässt sich auf Grund der gefundenen Zahl und des Aussehens des Trockenrückstands oft ein Schluss auf eine bestimmte Gerbmethode (z. B. Fassgerbung) ziehen. Im Falle Zucker als Beschwerungsmittel Verwendung gefunden hat, zeigt sich ein bedeutendes Ueberwiegen an Nichtgerbstoffen gegenüber dem Gerbstoff, es reiht sich in diesem Fall an die Ermittlung des Auswaschverlusts eine Zuckerbestimmung an und wir werden hierauf noch zurückkommen.

Ledersubstanz, Hautsubstanz und gebundener Gerbstoff.

Den wasser- und aschenfreien Rückstand der nach Auszug der löslichen Stoffe hinterblieben ist, betrachten wir als die reine Ledersubstanz, d. h. die feste Verbindung zwischen Hautsubstanz und gerbenden Stoffen. Ihre Ermittlung erfolgt auf indirektem Wege in dem die Prozentzahlen von Wasser, Mineralstoffen, Fett und auswaschbaren organischen Stoffen von 100 abgezogen werden.

Die Zusammensetzung der Ledersubstanz selbst ist nun von ganz besonderem Wert, weil sie uns zeigt, wieviel reine Hautsubstanz neben dem gebundenen Gerbstoff vorhanden ist. Durch eingehende Untersuchungen *) konnte festgestellt werden, dass der Stickstoffgehalt der wasser-, asche- und fett-freien Hautsubstanz der Blössen sehr wenig schwankt, bei den Rinds- und Kalbsblössen z. B. 17,8% beträgt und 1% Stickstoff, infolgedessen hier 5,62% Hautsubstanz entspricht.

*) Eine Arbeit von J. G. Parker und M. Paul (Collegium 1910, S. 283) behandelt den Fehler der entsteht, wenn ein Teil der Mineralstoffe als auswaschbare Stoffe mit in Rechnung gebracht wird. Die Bezeichnung „organisch auswaschbare Stoffe“ gibt deutlich an, dass nur aschefreie Substanz in Rechnung gezogen werden darf.

Die Stickstoffbestimmung wird nach der Methode von Kjeldahl ausgeführt. 0,6 gr des Lederpulvers werden in den Aufschliesskolben gebracht und 10 cc stickstofffreie, anhydridhaltige Schwefelsäure, sowie etwa 0,7 gr Quecksilber zugegeben. Das „Aufschliessen“ des Leders erfordert nun etwa 2 Stunden Zeit. Man wärmt sehr langsam an, was sich namentlich dann empfiehlt, wenn das Leder stark fetthaltig ist. Nach der mitunter sehr heftig verlaufenden Oxydation, wenn die Flüssigkeit im Kolben klar geworden ist spült man in einen Destillationskolben. Man gibt rasch etwa 60 cc reine Natronlauge 1:2, 20 cc 5%ige Schwefelkaliumlösung, sowie eine kleine Messerspitze Zinkpulver zu und treibt das Ammoniak in eine Vorlage über die 50,0 cc $\frac{1}{10}$ norm. Schwefelsäure und einige Tropfen Azolithmin oder sonst geeigneten Indikator enthält. Nach Beendigung der Destillation titriert man in bekannter Weise mit $\frac{1}{10}$ norm. Lauge zurück (1 cc $\frac{1}{10}$ norm. Schwefelsäure = 0,0017 gr NH_3 , resp. 0,0014 gr N.).

Bei den Blässen von Rind (Kalb, Kips), Ross und Schwein entspricht 1% Stickstoff, 5,62% Hautsubstanz wie bereits erwähnt, bei den Blässen von Ziege, Hirsch und Reh 5,75%, bei den Blässen von Schaf 5,85% Hautsubstanz.

Auf die Stickstoffbestimmung ist ganz besondere Sorgfalt zu verwenden, sie muss bei einer Lederanalyse stets wiederholt ausgeführt werden und ist nach guter Uebereinstimmung von mindestens zwei Bestimmungen der Durchschnittswert anzunehmen.

Der gebundene Gerbstoff wird durch Abzug der Hautsubstanz von der Ledersubstanz erhalten.

Rendementszahl (R).

Die Rendementsbestimmungen die in der Praxis der Gerberei ausgeführt werden, indem man nasse Blässen und Leder wiegt, sind infolge der verschiedenen überaus schwankenden Wassergehalte, nur rohe Bestimmungen, die ja allerdings annähernde, wertvolle Vergleichswerte bei grossen Posten geben. Es lassen sich nun aber auch die Rendements aus den Analysenzahlen bezogen auf die Hautsubstanz = wasser-, asche- und fettfreie Blässe, beurteilen.

Die Rendementszahl R eines Leders zeigt uns wieviel Teile lufttrockenes Leder aus 100 Teilen Hautsubstanz hervorgegangen sind.

Dass diese theoretisch berechneten Zahlen den praktischen Anforderungen vollkommen genügen, ist durch direkte Gerbversuche festgestellt worden.⁹⁾ Aus diesen Zahlen lässt sich also auf das erzielte Lederrendement ohne weiteres schliessen. Da es auf Grund des Stickstoffgehaltes möglich ist, den Gehalt an Hautsubstanz in gerbfertiger reiner Blässe zu bestimmen, kann man berechnen, wieviel fertiges lufttrockenes Leder aus 100 Teilen Blässe hervorgegangen sind. (Man nimmt auf Grund von Versuchen an, dass geschwitzte Blässe 28—31% Hautsubstanz enthält. Genaue Werte hier anzugeben, hätte keinen Sinn, da es sich ja bei den Rendementsberechnungen immer um vergleichende Zahlen handelt.) Kennt man ferner die Beziehungen die zwischen den Gewichten der verschiedenen Rohhäuten und den daraus erhaltenen Blässen bestehen, so lässt sich das auf Blässe bezogene Rendement auch auf die entsprechende Rohhaut umrechnen.

Der Stickstoffgehalt des Leders gibt einen Massstab für den Grad der Durchgerbung, d. h. man kann genau ersehen, aus wieviel Hautsubstanz und

wieviel Gerbstoff die eigentliche Ledersubstanz besteht. Es ist festgestellt worden, dass die Durchgerbung nur bis zu einer gewissen Grenze möglich und dann als vollständig zu bezeichnen ist, wenn die Haut annähernd ihr gleiches Gewicht an organischen gerbenden Stoffen aufgenommen hat oder die Ledersubstanz an sich im Maximum aus ungefähr gleichviel Hautsubstanz und Gerbstoff zusammengesetzt ist.⁹⁾ Das Verhältnis von gebundenem Gerbstoff: Hautsubstanz wird deshalb nie grösser als 1 sein.

Die Durchgerbungszahl zeigt, wieviel Teile Gerbstoff von 100 Teilen Hautsubstanz gebunden sind.

Sie liegt meist beträchtlich unter 100. Es ist nun zu bemerken, dass es nicht ohne weiteres richtig ist, aus der hohen Durchgerbungszahl auf eine „gute“ Durchgerbung eines Leders zu schliessen. Auch ein schlechtes Leder kann eine hohe Durchgerbungszahl aufweisen, indem die Gerbung ungleichmässig vielleicht infolge Anwendung zu starker Brühen usw., oder sonstwie fehlerhaft ist. Hier muss eben schon die Beschaffenheit des Schnitts, die Essigsäureprobe, also das Verhalten eines dünnen Lederschnittes bei der Quellung mit verdünnter Essigsäure Auskunft geben; die durch die chemische Analyse alsdann gefundene Durchgerbungszahl ist nur noch eine zahlenmässige Bestätigung, dass beispielsweise genügend Gerbstoff von der Hautsubstanz gebunden worden ist.

Mann kann gegen Rendement- und Durchgerbungszahl als auf rein theoretischem Wege gefundenen Analysenergebnissen, den Einwand erheben, dass die Voraussetzungen Unveränderlichkeit und Gleichbleiben des Gewichts der Hautsubstanz, des Blässenfettes, der Mineralstoffe in Wirklichkeit nicht zutreffen und je nach der Fabrikationsmethode Schwankungen in den Verlusten eintreten. Dem kann man nun entgegenhalten, dass Versuche die relativ geringe Bedeutung der betreffenden Verluste gezeigt haben, so dass sie bei der Berechnung nicht sehr ins Gewicht fallen. v. Schroeder hat bekanntlich durch praktische Versuche nachgewiesen, „dass beim eigentlichen Gerbprozess in den Farben, Versenken und Gruben, bei regelmässigem Gang der Gerbung grössere Verluste durch Zersetzung von Hautsubstanz, ferner von Fett und Mineralstoffen der Blässe nicht entstehen.“¹⁰⁾ Im übrigen handelt es sich bei diesen Bestimmungen, die analytische Daten zur Grundlage haben, um Vergleichswerte, und die sich beständig wiederholenden Fehlerquellen können deshalb nicht störend wirken; die Praxis hat gelehrt, dass sie trotz ihrer Unzweckmässigkeit doch einen Schluss auf Gerbeffekt und Durchgerbung zulassen.

Zuckergehalt.

Bekanntlich enthalten sämtliche vegetabilischen Gerbematerialien und infolgedessen die daraus hergestellten Auszüge, Stoffe, die auf alkalische Kupferlösung direkt reduzierend wirken und die wir infolgedessen und ihrer sonstigen Eigenschaften wegen, zu den Zuckerarten rechnen müssen. Es findet sich daher in jedem lohgaren Leder (als ein normaler Bestandteil) eine gewisse Menge dieser Stoffe vor. Der Gehalt ist verschieden, v. Schroeder¹¹⁾ gibt als Durchschnitt 0,25% an. Da nun aber auch Zuckerarten und hauptsächlich Traubenzucker zu künstlicher Beschwerung vielfach verwendet werden, ist die quantitative Bestimmung der Zuckerarten im Leder von ganz besonderem Wert.

Dem Verfahren, das zur Feststellung des Zuckergehaltes dient, liegt das bekannte Fehling'sche Prinzip zugrunde; v. Schroeder hat es für die gerberei-chemische Praxis besonders eingehend bearbeitet und den Verhältnissen ange-

passt. Bevor man an die Zuckerbestimmung herantritt, muss man sich darüber im Klaren sein, ob grössere oder geringere Mengen zu erwarten sind, man kann dies aus dem Verhältnis von auswaschbarem Gerbstoff zum Nichtgerbstoff schon mit hinreichender Sicherheit abschätzen. Bei einem starken Ueberwiegen der Nichtgerbstoffe wird man stets mit der Anwesenheit grösserer Mengen zuckerartiger Stoffe zu rechnen haben.

400 cc des bei der Extraktion von 20 gr Lederpulver erhaltenen Auszugs, entsprechend 8 gr Leder werden auf etwas weniger wie 100 cc auf dem Wasserbade eingedampft und nach dem Erkalten genau auf 100 cc eingestellt. Zu dieser konzentrierten Brühe gibt man in einem trockenen Gefässe 10 cc Bleiessig*) lässt nach Umschütteln stehen und filtriert nach etwa 15 Minuten durch ein trockenes Filter. Man überzeuge sich, ob aller Gerbstoff ausgefällt worden ist, sollte es nicht der Fall sein, so gibt man 15 cc Bleiessig zu der konzentrierten Brühe. Zu 50 cc des Filtrates (= 3,637 gr Leder) setzt man 5 cc einer der Bleilösung äquivalenten Lösung von schwefelsaurem Natron zu. Man lässt das schwefelsaure Blei möglichst absetzen und filtriert durch ein trockenes Filter. Von dem erhaltenen nun bleifreien Filtrat verwendet man bei Leder bei mässigem Zuckergehalt in der Regel 40 cc die 2,945 gr Leder entsprechen. Bei sehr geringem Gehalt nimmt man mehr, in diesem Fall muss von Anfang an mehr Flüssigkeit eingedampft werden. Wir stehen nun vor der eigentlichen Zuckerbestimmung nach Fehlings Angabe, deren Prinzip zu bekannt ist, als dass es hier angeführt zu werden brauchte. In ein 200 cc fassendes Becherglas gibt man 30 cc Kupferlösung**), 30 cc alkalischer Seignettesalzlösung***) und soviel Wasser, dass nach Zusatz der den Zucker enthaltenden entgerbten Flüssigkeit, das Gesamtvolumen 145 cc beträgt, also bei Anwendung von 40 cc, 45 cc Wasser. Man rührt gut um und lässt vom Einfließenlassen der Flüssigkeit, in der der Zucker zu ermitteln ist, an gerechnet genau 30 Minuten im beständig kochenden Wasserbade. Das rote Kupferoxydul scheidet sich aus und wird mit Hilfe der Saugpumpe dann durch ein vorher gewogenes Asbestfiltrerröhrchen aus schwer schmelzbarem Glas filtriert, mit heissem Wasser, dann, um rasch zu trocknen, mit Alkohol und Aether nachgewaschen. Das trockene Röhrchen mit dem braunroten Kupferniederschlag wird kurz über der Gasflamme erhitzt, um mit niedergerissene organische Stoffe zu verbrennen und dann im trockenen Wasserstoffstrom unter vorsichtigem Glühen reduziert.

Nach dem Erkalten wird gewogen. Mit Hilfe der bestehenden Tabellen, die die den Kupfermengen entsprechenden Traubenzuckermengen bei halbstündiger Kochdauer enthalten, lässt sich der Prozentgehalt an Traubenzucker leicht berechnen.

Im Falle das Leder etwa eine Beschwerung mit Melasse erhalten hat, ist es notwendig neben dem Traubenzucker auch noch den Rohrzucker der ja unter gewöhnlichen Umständen alkalische Kupferlösung nicht reduziert, zu bestimmen. Zu diesem Zwecke muss eine zweite Zuckerbestimmung vorgenommen werden, die fast genau wie die erste ausgeführt wird. Der Unter-

*) 300 gr Bleiacetat puriss. mit 100 gr Bleioxyd und 50 cc Wasser verrieben, auf dem Wasserbade erwärmt bis die Masse rein weiss geworden unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Die Masse wird in einen Literkolben gespült, nach dem Erkalten aufgefüllt und nach einiger Zeit filtriert.

**) 69,2 gr Kupfersulfat puriss. im Liter.

***) 346 gr Seignettesalz + 250 Kaliumhydroxyd puriss. im Liter.

schied ist nur der, dass der Zucker erst invertiert d. h. der Rohrzucker in Invertzucker umgewandelt werden muss. Das geschieht, indem man zu den 40 cc des Filtrats des Bleisulfatniederschlags 10 cc verdünnter Schwefelsäure (1:5) setzt und $1\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbad erhitzt; nachher wird die Säure mit Natronlauge neutralisiert und es wird auf 100 cc aufgefüllt. Von dieser, wenn nötig filtrierten Flüssigkeit werden 50 cc, entsprechend 20 cc der ersten Zuckerbestimmung, zur Fehling'schen Lösung gegeben. Von der gewogenen Kupfermenge bringt man die bei der ersten Bestimmung gefundene in Abzug, die dem Rest entsprechende Menge Invertzucker lässt sich aus einer Tabelle ersehen. Durch Multiplikation dieser Zahl mit 0,95 ergibt sich der vorhandene Rohrzucker der dann prozentisch berechnet wird.

Die Zuckerbestimmungen im Leder, wie auch in den Gerbmaterialeien geben keine vollkommen einwandfreien Resultate, schon deshalb nicht, weil ausser Zucker auch andere Stoffe die unter den gegebenen Bedingungen reduzierend auf Fehling'sche Lösung wirken, mitbestimmt werden und weil bei Anwesenheit nur geringer Mengen die abgeschiedene Kupfermenge entsprechend klein, die Versuchsfehler dann natürlich grösser werden. Trotzdem liefert die Zuckerbestimmung doch brauchbare zuverlässige Resultate, sie lassen erkennen, wie stark mit Traubenzucker oder Melasse behandelt worden ist und ob überhaupt eine künstliche Beschwerung des Leders vorliegt oder nicht.

Kalkbestimmung.

20 gr des Lederpulvers werden in einem Literkolben mit 750 cc etwa 10%iger Salzsäure*) 24 Stunden lang bei 30—40° C. stehen gelassen. Nach dem Erkalten wird bis zur Marke aufgefüllt und filtriert. 500 cc des Filtrats dampft man in einer Platinschale zur Trockne, verascht den Rückstand und löst ihn in verdünnter Salzsäure. Die Ausfällung des Kalks und die weitere Behandlung erfolgt dann in bekannter Weise.

Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure kann in 250 cc des bei der Kalkbestimmung erhaltenen Filtrats in der Weise bestimmt werden, dass man den Trockenrückstand mit Sodalösung befeuchtet, wiederum zur Trockne verdampft, dann in wenig Salzsäure löst, und mit Chlorbarium fällt. Man findet so die Gesamt-Schwefelsäure, die im Leder enthalten ist.

Da es sich aber wohl meist darum handelt, die freie Schwefelsäure festzustellen, so verfährt man zweckmässig nach der von Balland und Maljean angegebenen Methode¹¹⁾ in der Ausführung wie sie Paessler und Sluyter angegeben haben.¹²⁾ 10 gr Leder werden mit 10 cc 10%iger reinsten Sodalösung befeuchtet und dann getrocknet. Die Veraschung soll bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen werden, damit keine Verluste durch Verdampfen des Natriumsulfats eintreten können. Sie wird mit einer Spiritusflamme (Barthel'scher Brenner) vorgenommen, da Leuchtgas bekanntlich schwefelhaltig ist. Der elektrische Veraschungsapparat von Schopper eignet sich natürlich auch hier ganz besonders gut; interessant ist, dass durch Beimischung von Kobaltoxyd zum Leder die Veraschungsdauer erheblich verkürzt wird.¹³⁾ Die Asche wird in Wasser gelöst, zur Oxydation des entstandenen Sulfids

*) 30 cc Salzsäure 1,12 + 720 cc Wasser.

Bromwasser zugesetzt, mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbarium gefällt. Dann werden 10 gr Leder ohne Sodazusatz verascht und im Uebrigen wie oben verfahren. Die Differenz zwischen den beiden gefundenen Schwefelsäurewerten (Gesamt-Schwefelsäure minus gebundene Schwefelsäure) in SO_2 ausgedrückt, gibt den Gehalt an freier Schwefelsäure, nach Abzug des in der Hautsubstanz enthaltenen Schwefels. Nach eingehenden Versuchen ist dieser Gehalt im fettfreien Leder bei 18% Wasser im Mittel 0,14% auf SO_2 berechnet.

Ist im Leder Eisen, Aluminium oder Chrom vorhanden, so muss man berücksichtigen, dass die Sulfate dieser Metalle beim Erhitzen Schwefelsäure abspalten, die man durchaus nicht als freie Säure bezeichnen darf. In diesem Fall wird dann die Bestimmung der betreffenden Oxyde in der Asche und die Verrechnung der gefundenen „flüchtigen Säure“ auf die Oxyde darüber Auskunft geben, ob wirklich freie Säure im Leder vorhanden ist.

- 1) Zur Wertbestimmung des Leders, W. Cronquist. Zeitschr. f. d. chem. Grossgewerbe, Berlin 1879, Bd. 4, S. 276. Chem.-techn. Repert v. Dr. E. Jacobsen 1879 II S. 93.
- 2) *Traité pratique de la fabrication des cuirs et du travail des peaux*, A. M. Villon, Paris 1899.
- 3) *Industrie des cuirs et des peaux*, Ferd. Jean Paris.
- 4) *Leather Industries Laboratory Book*, H. R. Procter, London 1898, S. 212. Leitfaden f. gerbereichemische Untersuchungen, H. R. Procter, deutsch von J. Paessler, Berlin 1901, S. 221.
- 5) Zur Ermittlung des Traubenzuckers in Leder, W. Eitner. Der Gerber 1883, No. 202, S. 31. — Zur Nachweisung von Traubenzucker in Leder, B. Kohnstein. Der Gerber 1885, S. 229. — Nachweisung von Traubenzucker in Leder, W. Eitner und Meerkatz. Der Gerber 1886, S. 243. — Beschreibung von Leder, W. Eitner. Der Gerber 1887, No. 319, 1888, No. 320 ff.
- 6) Ueber den Wassergehalt des lohgaren Leders, v. Schroeders Gerbereichemie, Berlin 1898, S. 548.
- 7) Untersuchungen verschiedener Blössen, v. Schroeder und J. Paessler. Dingl. polyt. Journ. 1893, Bd. 287, S. 258, v. Schroeders Gerbereichemie, Berlin 1898, S. 492. Siehe auch Collegium 1905, No. 179, S. 340.
- 8) Gerbversuche als Beiträge zur Begründung einer Theorie der Lederbildung, v. Schroeder und J. Paessler, v. Schroeders Gerbereichemie, Berlin 1898, S. 421, 449, 464.
- 9) Ueber die Gerbstoffabsorption der Haut, v. Schroeder und J. Paessler. Dingl. Polyt. Journ. 1892, Bd. 284, S. 256. — Zur Theorie der Lederbildung, v. Schroeder und J. Paessler, v. Schroeders Gerbereichemie, Berlin 1898, S. 396.
- 10) Ueber Zuckerbestimmung und über die Zuckerhalte der Gerbmateriellen, Gerbeextrakte, Gerbebrühen, sowie des unbeschwerten lohgaren Leders, v. Schroeder, A. Bartel, W. Schmitz-Dumont. Dingl. polyt. Journ. 1894, Bd. 293, S. 229. v. Schroeders Gerbereichemie, Berlin 1898, S. 577, 589, 614.
- 11) Ueber die Bestimmung von Sulfaten im Leder, Balland und Maljean. Compt. rend. 119, S. 913, Ch. Ztg. Rep. 1894, S. 313.
- 12) Zur Bestimmung der freien Schwefelsäure im Leder, J. Paessler u. H. Sluyter, Coll. 1901, S. 132.
- 13) Zur Bestimmung der freien Schwefelsäure im Leder unter Zuhilfenahme des elektrischen Veraschungsapparates und bei Gegenwart von Kobaltoxyd als Sauerstoffüberträger. J. Paessler und H. Arnoldi, Coll. 1908, S. 358.
- 14) Ueber eine neue Methode der Lederprüfung. W. Fahrion, Chem. Ztg. 1908, No. 75, Coll. 1908, S. 495.

Notes and Queries. — Sprechsaal. — Tribune libre.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Freiberg in Sa., 12. August 1910.

Herrn Karl Schorlemmer, Ehrenredakteur des „Collegium“.

Sehr geehrter Herr Kollege!

In No. 414 des Collegiums befindet sich eine von den Herren Dr. J. Gordon Parker und M. Paul verfasste Arbeit „The complete Analysis of Leather. A Common Mistake in the Determination of the Degree of Tannage“, in der ausgeführt wird, dass das von Prof. von Schroeder vorgeschlagene und im Jahre 1908 von Bartel veröffentlichte Verfahren der Untersuchung von lohgarem Leder, das jetzt allgemein angewandt wird, mit einem Fehler behaftet sei, indem die in Wasser löslichen Mineralstoffe doppelt, und zwar bei der Asche selbst und ausserdem bei dem Auswaschverlust aufgeführt werden. Dies habe zur Folge, dass der Gehalt an gebundenem Gerbstoff, der sich aus einer Differenzbestimmung ergibt, und infolgedessen auch die Durchgerbungszahl (degree of tannage) zu niedrig ausfallen. Zur Vermeidung dieses Fehlers schlagen die beiden Verfasser vor, das Leder nach der Extraktion mit Wasser und nach dem Trocknen zu wiegen und in diesem Zustande alsdann eine Aschebestimmung auszuführen, um auf diese Weise die Menge der aschefreien Ledersubstanz zu ermitteln.

Ich möchte zu den Ausführungen der Kollegen Dr. Parker und Paul bemerken, dass der Irrtum nicht auf seiten des verstorbenen Prof. von Schroeder, sondern auf der Seite der englischen Kollegen liegt. Ich fühle mich zu dieser Berichtigung veranlasst, weil ich als damaliger Assistent des von mir hoch geschätzten Prof. von Schroeder an der Ausarbeitung des Verfahrens zur Untersuchung des lohgaren Leders selbst beteiligt war. Nachdem die grundlegenden Ergebnisse über den N-Gehalt der Hautsubstanz in der Arbeit „Untersuchungen verschiedener Blößen“ (Dingl. polyt. Journ. 1893, Band 287, Seite 258, 283 und 300) von von Schroeder und mir veröffentlicht worden waren, wurde der Untersuchungsang der Lederanalyse ausgearbeitet. Dieses Verfahren wurde erstmalig in der ebenfalls von uns herrührenden Arbeit „Finden während des Gerbprozesses Hautzersetzungen statt?“ (Dingl. polyt. Journ. 1893, Band 289, Seite 137, 210 u. 229) veröffentlicht. Nach diesem Verfahren sind auf Prof. von Schroeder's Veranlassung in seinem Laboratorium von A. Bartel zahlreiche Ledermuster untersucht worden, deren Ergebnisse dieser nach von Schroeder's Tod veröffentlicht hat (Dingl. polyt. Journ. 1898, Band 305, Seite 65 ff.). In beiden Arbeiten ist das Untersuchungsverfahren beschrieben worden. Aus diesen Beschreibungen sowie aus den Zusammenstellungen der Untersuchungsergebnisse geht deutlich hervor, dass der Irrtum, den die Herren Dr. Parker und Paul annehmen, überhaupt nicht vorhanden ist. Es wird die Gesamtmenge der Asche bestimmt, ferner werden in den auswaschbaren Stoffen (Auswaschverlust) und in den aus diesen herrührenden Nichtgerbstoffen die Aschegehalte ermittelt und diese in Abzug gebracht, sodass bei Aufführung der Untersuchungsergebnisse diese Gehalte als aschefrei aufzufassen sind und demnach die in Wasser löslichen Mineralstoffe nicht doppelt aufgeführt werden, sodass auch der Gehalt an gebundenem Gerbstoff richtig ausfallen muss. In den betreffenden Arbeiten ist immer ausdrücklich aufgeführt: „Durch Wasser

auslaugbare organische Stoffe“ oder „organische Extraktstoffe“. Ist aus dem N-Gehalt des Leders der Gehalt an Hautsubstanz berechnet worden und liegen die Gehalte an Wasser, Fett, Mineralstoffen und auslaugbaren organischen Stoffen vor, so ergibt sich der Gehalt an gebundenem Gerbstoff, wenn man von 100 die Summe der Gehalte aller dieser Bestandteile abzieht. Dieser Berechnungsweise haftet der von Parker und Paul angegebene Irrtum nicht an. Wohl liegt aber bei diesen ein Fehler vor, indem sie den Gehalt an löslichen Mineralstoffen von den auswaschbaren Stoffen nicht abziehen und infolgedessen diese Mineralstoffe zweimal aufführen. Bei der Trennung der Ledersubstanz in Gerbstoff und Hautsubstanz umgehen sie diesen Fehler dadurch, dass sie das ausgelaugte Leder zur Wägung bringen und ausserdem die unlöslichen Mineralstoffe bestimmen. Wenn diese beiden Kollegen von den „auswaschbaren Stoffen“ die löslichen Mineralstoffe in Abzug gebracht hätten, also die Berechnung in der Weise vorgenommen hätten, wie es bei der Veröffentlichung des Verfahrens beschrieben worden ist, würden sie zu Durchgerbungszahlen gelangt sein, die im wesentlichen mit denjenigen übereinstimmt haben würden, zu denen sie auf etwas umständlichere Weise gelangt sind. Es würden sich dann gar nicht die in der letzten Spalte ihrer Zusammenstellung aufgeführten Unterschiede ergeben haben.

Ich selbst habe bei den von mir veröffentlichten Beschreibungen der Untersuchung des lohlgaren Leders auch stets die in Lösung gegangenen Mineralstoffe durch Veraschung der auswaschbaren Stoffe und der Nichtgerbstoffe berücksichtigt, z. B. in dem Hefte „Die Untersuchungsmethoden des lohlgaren Leders“ und in dem von mir bearbeiteten Teile „Leder“ der Lunge'schen Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden“, sodass nach allen diesen Darlegungen eigentlich keine Veranlassung zu der irrtümlichen Auffassung der Herren Dr. Parker und Paul vorliegt.

Ein Fehler anderer Art, der jedoch meist nicht ins Gewicht fällt und der auch von Dr. Parker und Paul angeführt, von diesen aber auch nicht umgangen wird, besteht darin, dass diejenigen Mineralstoffe, die beim Veraschen verflüchtigt werden, im Endergebnis mit als gebundener Gerbstoff aufgeführt werden.

Mit kollegialem Gruss bin ich Ihr

sehr ergebener

Prof. Dr. Paessler.

**Extracts from
other Journals:**

**Auszüge aus anderen
Zeitschriften:**

**Extraits
d'autres journaux:**

Tran. (Der Gerber No. 855, XXXVI. Jahrg. Wien, 15. April 1910.)
O. A. Jacobsen.

Verfasser gibt noch einige Ergänzungen zu seiner ersten Abhandlung über Tran in dem Fachblatt „Der Gerber“ No. 850 von 1909 (vergl. Referat im „Collegium“, No. 393 vom 29. I. 1910). Die Leber, welche nicht in die Medizintran-Dampferien geht, wird auf Fässer gebracht, bis die Zeit des Fischfanges zu Ende ist. Während dieser Zeit fliesst das feinste Fett, die sogenannte Rohmedizin, auch Leber-blank-tran aus. Was von der Leber zurückbleibt, wird über eine milde Wärme gestellt und es fliesst dann Leber-braun-blank-tran aus. Der Abfall geht zu den Brauntranpfannen. Leber-braunblanktran ist ein fettes Oel, das für feinere Ledersorten brauchbar ist,

besonders, wenn es durch weiteres Kochen von Schleimstoffen befreit wird. Eine Hauptsache bei Tran ist, die Güte des Grundstoffes vorausgesetzt, das zuverlässige Braten. Dampfkochen genügt nicht, wie zweckmässig man sich auch einrichtet, da die Wärme nicht über hundert Grade gebracht werden kann. Der Brauntran muss über unmittelbarem Feuer in unbedeckten gusseisernen Pfannen oder Tiegeln, die viele hundert Grade Wärme ertragen, gebraten werden. Er wird 12—14 Stunden so intensiv gebraten, dass bis $1\frac{1}{2}$ Hektoliter Kohlen zu nur einem Hektoliter Tran gebraucht werden. Hierauf wird der Tran zunächst von den tierischen Schleimstoffen befreit, die sich in einem Pechkuchen (Korge) sammeln und danach dem Leder keinen Schaden verursachen werden. Guter, gebratener Brauntran, wenn er aus Abfall von der Medizintranfabrikation stammen sollte, ist reines Fett ohne Bodensatz und ohne Neigung, Bodensatz durch Lagerung zu geben. Verfasser hat in seinem früheren Artikel den Brauntran als ziemlich schlecht bezeichnet, zieht jedoch nach gewonnener Erfahrung über das Braten des Tranes und dessen Anwendung für Leder, jene Aeusserung zurück und hält diesen Tran sogar für ebensogut für das Leder, als den besten Moellon, welcher zudem etwas Wasser enthält. Gebratener Tran, rationell behandelt, hat als Leder-schmiere doppelten Wert, gegenüber nur mit Dampf ausgelauten Fettstoffen, seien diese aus Leber oder aus Speck. Die Fehler, die der Brauntran hat, nämlich die dunkle Farbe und der Bratgeruch, sind Unannehmlichkeiten, die man hoffentlich in Zukunft wird verbessern können, wenn man die Sache zur Spezialität macht. Aus dem Stearin, welches aus dem Medizintran raffiniert wird, wird zum Teil Brauntran gebraten. Man bekommt auch wirklich einen dem äusseren Ansehen nach guten, braunen Tran, solange dieser heiss ist. Sobald er aber erkaltet ist, wird er steif und ist nicht länger Tran, sondern eine schwarze Stearinmasse. Das Stearin, von welchem etwas in jedem Tran gefunden wird, nimmt in diesem eine eigentümliche Stellung ein. Es scheint chemisch mit den übrigen Stoffen des Tranes verbunden (verseint) zu sein, — solange dieser heiss ist. Lässt man aber einen Tropfen kalten Brauntran auf eine Glasplatte fallen und drückt eine andere Glasplatte darauf, so wird man durch das Mikroskop wahrnehmen können, dass das Stearin, welches sonst im Tran in isolierten Perlen fliesst, zwischen den Glasplatten platt gedrückt ist. Aus derselben Ursache ersieht man, wieso etwas Stearin auf der Oberfläche aller Leder sich langsam lagert, die mit kalten Schmieren für Lufttrocknung geschmiert worden sind. Diese erstarrten Perlen sind Stearin, welches im kalten Zustande unmöglich ins Leder eindringen kann. Diese Stearinperlen werden härter, je mehr sie gesotten werden. Ist der Tran wenig gekocht, so bleiben sie etwas weicher und dringen mehr in das Leder, ob zum Nutzen oder zum Schaden, das soll unausgesprochen bleiben. Ausser dem Dorschfang liefern auch andere Fischereien etwas Tran ab, welcher mit dem Dorschtran, dem besseren Tran, zusammen kommt. Kohlfisch, Lenz, Brosmen, Schellfisch u. a. m. haben mehr Stearin; da aber die Leber dieser Fische nicht zu Medizintran verwendet wird, bekommen die Gerber damit alles Fett derselben, sodass dieser Tran trotz seines Stearingehaltes brauchbar ist. Obige Darlegungen setzen die Anforderungen einer vegetabilischen Gerbung voraus, aber nicht die der Chromgerbung, Sämischerbung oder der Dégrasfabrikation. Es ist aber anzunehmen, dass auch letztgenannte Industriezweige gereinigten und nicht schleimvollen Tran vorziehen.

R. L.

Vorteile bei der Herstellung von Spaltleder.

(Ledertechnische Rundschau No. 41. Jahrgang 1909.)

Bei der Herstellung von Spaltleder kommt es darauf an, in welchem Zustande sich die Spalte bei der Aufnahme in die Gerbung befinden. Manche Gerber spalten direkt aus dem Kalk, andere nehmen das Spalten nach dem Pickeln der Häute vor und wieder andere warten damit, bis dieselben aus der Vorgerbung bezw. Alaungerbung gekommen sind.

Spalte, welche von Häuten direkt aus dem Kalk genommen sind, erhalten eine leichte Beize, um den Kalk aus denselben herauszubringen, dann gerbt man sie in Extraktfarben aus, am besten in der Weise, dass man sie an Stangen befestigt und freischwebend in die Brühen einhängt. Spalte von gepickelten Häuten dürfen nicht direkt in die Gerbbrühe kommen, da sie voll von Säure sind und in der Qualität leiden würden. Dieselben müssen vorher entsäuert und gut ausgewaschen werden. Der Gerbbrühe, in welcher dieselben angegerbt und für die weitere Gerbung vorbereitet werden sollen, setzt man ausserdem vorteilhaft etwas Kochsalz zu, durch welches die in den Blößen etwa noch zurückgebliebene Schwefelsäure unschädlich gemacht wird. Ferner ist darauf zu sehen, dass sich die Spalte in einem Zustande befinden, in welchem sie die Gerbbrühe überall gleichmässig aufnehmen können, mit anderen Worten, alle Teile müssen gut aufgeweicht sein, was man am besten erreicht, wenn man die Häute vor dem Einbringen in die Gerbbrühe kurze Zeit in lauwarmem Wasser, dem etwas Kochsalz zugesetzt ist, walkt.

Die Schwellfarbe, wenn eine solche notwendig ist, wird durch Zusatz von zirka 10 Prozent Milchsäure zu der Gerblösung hergestellt. Spalte von Häuten, die bereits eine Vorgerbung mittels Alaun erhalten haben, bedürfen des Zusatzes von Kochsalz in den Gerbbrühen nicht. Das einzige, was hier zu beobachten notwendig ist, besteht darin, dass die Häute gründlich aufgeweicht sein müssen, bevor sie in die Gerbbrühe kommen. Wo keine Einrichtung und nicht genügender Platz zum Einhängen der Spalte in die Brühe vorhanden ist, muss die Gerbung im Walkfass oder Haspelfass ausgeführt werden. Das letztere ist dem ersteren vorzuziehen, da in demselben die Spalte nicht so stark durch Reiben und Stoss strapaziert werden wie im Walkfass und die Spalte infolgedessen fester und feiner herauskommen.

Spaltleder erfordert für die meisten Zwecke eine volle, satte Durchgerbung; einfaches Durchfärben genügt hier nicht, das Leder muss vielmehr vollkommen ausgegerbt sein. Die Gerbbrühe ist täglich zu verstärken und damit solange fortzufahren, bis die Gerbung vollendet ist. Nach der Gerbung müssen die Spalte gut ausgewaschen werden. Es folgt dann das Fetten in der bekannten Weise, womit die Leder, nachdem sie auch noch getrocknet wurden, für die Zurichtung fertig sind.

F. G.

Wir werden um den Abdruck nachstehender Bekanntmachung gebeten: Die **K. K. Lehr- und Versuchsanstalt für Lederindustrie in Wien** hat ihren Sitz nach dem XVII. Wiener Gemeindebezirke, Rosensteingasse 79, in das Gebäude der „K. K. Staatsgewerbeschule chem.-techn. Richtung“ verlegt. (Adresse: K. K. Lehr- und Versuchsanstalt für Lederindustrie, Rosensteingasse 79, Wien XVII/3, Oesterreich).

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 424.

Collegium.

3. IX. 1910.

Report of the Chairman (Prof. H. R. Procter) of the International Commission on Tannin Analysis.

22nd. August 1910.

In pursuance of the Conference of 1908 the following circular was sent not only to all members of the Commission but to some other chemists known to be interested.

TO THE MEMBERS OF THE INTERNATIONAL COMMISSION ON TANNIN ANALYSIS
OF THE INTERNATIONAL ASSOCIATION OF LEATHER TRADES CHEMISTS.

Dear Colleagues.

I do not think that any further evidence is needed of the accuracy and concordance of the official method of tannin estimation in careful hands, and as it has now become a most important commercial standard, any alterations which involve the least change in results can only be accepted on very clear and serious grounds. On the other hand any more accurate or simplified methods of manipulation which give identical results, and involve no disturbance of commercial value are admissible.

(A) Detannisation. Among the suggested modifications for which these are claimed the most important are the use of Paessler's dry chromed powder, and Zeuthen's method of washing it in the filter bell, as modified by Paessler. Evidence is specially required as to the regularity and permanency of the powder. Standard samples of dry extracts and a supply of a recent delivery of the powder will be sent for comparison to any members who possess or can obtain older and different samples of chromed powder, and express their willingness to undertake the work. It is suggested that results should be given with the chromed powder washed in the ordinary (official) way, and by Zeuthen's method as described in the report of the German Analysis Commission (Collegium 1909, p. 201, Cp. also 1908, p. 366) and also those with a good white powder officially chromed as a control. The results of blank tests for residual solubles should also be given. The ideal powder would be one ready washed, chromed and dried to constant moisture, and containing no soluble matter or only mineral salts which could be calculated and allowed for. But little saving in time or labour is effected by a chromed powder so long as washing is required.

(B) It is particularly requested that members should try the details of chroming and washing described by the Chairman (Collegium 1909, p. 137) and confirm or criticise by the results of blank tests with different powders. It is suggested by Dr. Paessler (Collegium 1909, p. 203) that the residual soluble matters consist largely of substances capable of precipitation by tannin, and consequently not influencing the final result. The writer has not found

this to be the case with reasonably good hide-powders, but the matter is easily decided by testing the last pressings with a tannin solution containing a little salt or sodium acetate.

(C) Extraction of solid tanning materials is not wholly satisfactory, and absolutely complete extraction, of a sumach is impossible with 1 litre of water in the Koch or Procter extractors, though probably more tannin is extracted in this way than could possibly be obtained by the tanner. On the other hand, practically complete extraction is attained by treatment in a Soxhlet apparatus such as that of Reed (Collegium 1906, p. 50 et seq.) but matters are brought into solution which are absorbed by hide, but not precipitated by gelatine, and the apparent value of sumachs may in this way be raised by 2 or 3%. The extent of possible error may be determined by extraction of a second litre at 100° C. and determination of total solubles and of tannin by the Loewenthal method or by concentration (preferably in vacuo) and the official method. It is suggested that soxhletting the residue in vacuo in a suitable apparatus at 60—70° after percolating 500 c. c. in the ordinary way might be satisfactory, and experiments with extractors of the reflux type both at 100° and lower temperatures would be useful and interesting. To those who are willing, to undertake this work a standard sample of sumach will be sent.

(D) Filtrations. In most cases results with the candle are quite satisfactory, and for those of extreme difficulty paper S & S 605 with kaolin and correction will also give good results, though the operation is somewhat tedious. Very good results have been obtained in the writer's laboratory with asbestos and kaolin as described by Reed, and if sufficient liquid be rejected the loss of tannin is trifling. Thorough previous washing of the asbestos with hydrochloric acid is essential, and different samples differ slightly in results. It is important to employ an apparatus which allows of withdrawal of the first turbid filtrate without disturbance or emptying of the filter (Compare Collegium 1907, pp. 414, 417). A standard sample of solid quebracho extract will be sent to those willing to experiment.

(E) Colour-testing with Tintometer. Considerable difficulty has been experienced in obtaining concordant results with the tintometer, some of which have been traced to an unsuspected source of error. The Official method prescribes a 0.5% solution of tanning matter in a 1 cm. cell, but it has been considered allowable to employ the ordinary analytical solution, and calculate colour of 0.5% by simple proportion. The writer finds that this is not permissible with the tintometer glasses but that colours several units lower are obtained than by direct measurement. On the other hand, measurements of a 0.25% solution in a 2 cm. cell give results identical with those of a 0.5% in a 1 cm. cell and such solutions are easily obtained by diluting 25 c. c. of the analytical solution to a volume in c. c. equal to the centigrammes of tannin contained in 100 c. c. of the analytical solution, as directly obtained by deducting the „non-tans“ from the „total solubles“ of 100 c. c. Unfortunately the incorrect method has been largely in commercial use and it may become questionable whether a direct change to correct standard would not cause more inconvenience than the adoption of a somewhat lower one. Extracts of known analysis will be sent to those experimenting on colour testing.

(F) Colour testing by tannage. Results with the animalised cotton of Dr. A. Gansser and the woollen cloth suggested by Reed as compared with sheep and calf grain are desired. The writer has tried the animalised cotton kindly supplied by Dr. Gansser and has obtained results of fair regularity but usually of yellower shade than those on actual skin. The same extracts will be sent as for tintometer testing. Cp. Collegium 1909, p. 37.

I am, yours faithfully,

Henry R. Procter.

(To be continued.)

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Réunion de la Section belge.

Président: V. Godfrind. Secrétaire: Jos. Wanters, Dr. en sc.
Sont Présents: Dr. Nihoul, Ch. Vandervelpen, A. Stettner, Membres
de la section belge, ainsi que M. M. les tanneurs Fetu, Vandensavel,
Houberecht, Dewez, invités par le Président.

Les varons. M. Godfrind a fait des essais sur des bandes de cuir possédant des cicatrices de varons. Ces essais concluent: Ces bandes ont perdu en moyenne 30% de leur résistance à la traction.

M. M. Nihoul et Wanters signalent que les conclusions des anatomistes pouvaient faire prévoir ce résultat. M. Palmer avait signalé, et a montré à l'Exposition, que la cicatrisation n'est jamais parfaite.

M. Fetu raconte que les démarches au Ministère de l'Instruction en vue de faire distribuer des tracts dans les écoles, pour signaler les dangers des varons. L'A. I. C. I. C. (section belge) fera une démarche.

M. Stettner croit que rien de bien décisif ne peut être fait dans ce sens actuellement; on ne connaît pas assez la vie de la mouche, ni l'histoire du varon, les avis sont partagés. Il faut donc d'abord étudier à fond l'origine du mal.

Caoutchouc des herbes. — M. Godfrind montre des échantillons du caoutchouc des herbes, remontré au Kassai. Les racines renferment du caoutchouc lactiféré. Elles refferment aussi dans leurs écorces du tannin, de 10 à 21%. Le tannin est assez rouge. Il est vraisemblable que ce produit est connu des Américains, qui payaient l'écorce plus que ne pouvait les rétribuer la teneur en caoutchouc. Il y a peu de non-tannin. M. Stettner dit que la teneur en caoutchouc est d'environ 10 à 12 p. c.; ce caoutchouc s'y trouve coagulé. Selon M. Stettner cette coagulation proviendrait de l'acide gallo-tannique.

Cuir imperméabilisé. Un industriel avait présenté, il y a deux ans, au Ministère de la guerre, un cuir imperméabilisé, qui a été essayé. Ce cuir renferme 25 p. c. de paraffine. L'imperméabilisation se fait à chaud par la paraffine fondue. M. Godfrind signale que les essais, sans être concluants, ne sont pas non plus à rejeter. Il reste à examiner si ce cuir est enrobé ou

imbibé. Pourtant il y a eu des échantillons contenant 33 p. c. de graisse. L'imbibition se fait à 62° C.

La théorie du tannage minéral. M. Stettner expose qu'un cuir en blanc, déchaulé, traité par l'alun et le sel, fait du cuir blanc. Ce cuir n'est pas bien tanné: en effet, ce cuir peut se réduire en gélatine, avec un reste coagulé.

Du blanc d'oeuf est coagulé par l'alun uni au sel. Tous les acides coagulent l'albumine. Tous les acides peuvent donc donner un simili tannage. Certaines bases font le même effet.

Les essais des chimistes sont faits sur la gélatine; mais dans le cuir, il y a des matières albuminoïdes. En pratique on se heurte à des difficultés: les cuirs verts sont souvent couverts de tâches à moitié tannées, par divers salés dénaturants mal employés.

Si on veut éviter ces tâches, on emploie des alcalis, mais ceux-ci enlèvent les matières albuminoïdes: ce qui est un mal. Il faudrait donc éviter d'enlever ces matières. Dans le tannage au chrome, c'est ce que l'on fait. Mais qu'elle en est l'explication scientifique? M. Nihoul croit que l'étude de cette question doit remonter d'abord à la constitution des fibres. Que sont celles-ci? Sont-elles une matière intercellulaire? Quelle est sa forme? Peut-on comparer avec l'albumine de l'oeuf?

La question sera passée au Congrès de Paris.

L'électricité en tannerie. Le Prof. Dr. Nihoul fait d'abord un historique de la question. Avec un de ses élèves, le Dr. Nihoul a essayé de résoudre les questions suivantes:

1° L'électricité peut-elle aider au gonflement? Dans l'eau, dans l'acide chlorhydrique, il y a eu de sensible augmentation d'épaisseur avec courant continu et avec courant alternatif. Les essais continuent.

2° L'électricité agit-elle sur le tannin végétal? Avec de faibles courants il y a peu de perte de tannin, dans un bain. Mais avec un courant de 1.3 ampères, il y a des pertes de 8%. En augmentant, il peut y avoir 50% de perte. A l'anode, il se produit des floculations insolubles. Est-ce une polymérisation? Il est possible aussi que ce soit des produits d'oxydation. Dès lors, l'électricité pouvait augmenter le rendement.

3° Le tannin, comment est-il influencé dans le courant? Il y a une migration du tannin: la peau devrait donc devenir anode. La peau, aux environs, floculait fortement. Ces floculations ne se corrompaient plus. En outre les solutions étaient facilement fermentescibles.

4° Les essais de tannage sont-ils convaincant? Quand on dépose entre les électrodes, une peau, fermant le passage du courant, il y a une majoration du tannage. Les essais continuent.

L'assemblée applaudit vivement les beaux essais du Dr. Nihoul et émit le voeu de les voir aboutir. Le but du Dr. Nihoul est, dit-il, de chercher un moyen d'améliorer le cuir au tonneau.

La séance est levée à midi et demi.

Le secrétaire
Jos. Wauters.

Apparat für Gerbstoff-Extraktion.

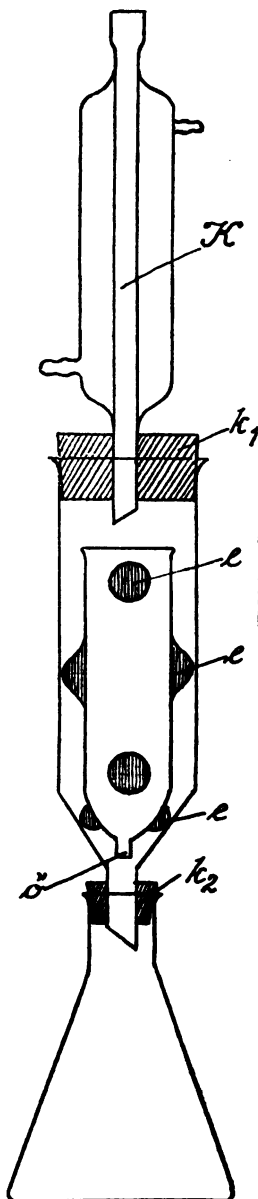
Apparatus for tannin extraction.

Appareil pour l'extraction de matières tannantes.

Aus dem Chem. Laboratorium der Lederfabrik Franz Bieckh Söhne, Graz.

Von Ing.-Chem. GEORG GRASSER.

Bei der Redaktion eingelaufen am 25. VIII. 1910.



Unsere gegenwärtig allgemein gebrauchten Extraktions-Apparate für Auslaugung der Gerbstoffmaterialien zeigen eine Anzahl von Nachteilen, unter welchen wohl die umständliche Zusammenstellung der Apparate wie das häufige Verstopfen des Sandfilters die unangenehmsten sind. Auch kann die Extraktion einer gegebenen Menge von Gerbstoff nicht immer mit dem zur Analyse erforderlichen Quantum von 1000 ccm Wasser beendet werden, und es ist somit häufig das Eindampfen der letzterhaltenen schwachen Auszüge erforderlich, um nicht ein grösseres Volumen als 1 l Gerbstofflösung zu erhalten. Obigen Nachteilen würde also ein Soxhlet-Apparat entgegenzutreten, doch ist einerseits seine Zerbrechlichkeit eine grosse, und andererseits besonders der Umstand gegen seine Verwendung sprechend, dass durch das fortwährende Kochen eine teilweise Ueberführung der leichterlöslichen Gerbstoffe in unlöslichere Verbindungen eintritt, welches bei diesem Apparat noch dadurch beschleunigt wird, dass ein grösserer Anteil des destillierenden Wassers der Lösung entzogen bleibt, und sich in jenem Teil des Apparates aufhält, in dem das Extraktionsgut sich befindet. Ich glaube nun durch längere praktische Arbeit mit einem von mir geänderten Soxhlet-Apparat die Verwertbarkeit desselben erwiesen zu haben, da er durch geeignete Arbeitsweise sämtliche genannten Uebelstände entbehrt, und möchte deshalb hier in Kürze fraglichen Apparat vorführen.

Der aus ca. 2 mm starkem Kupferblech hergestellte Apparat besteht aus zwei ineinander passenden Hülzen, wovon die äussere eine lichte Weite von ca. 50 mm, die innere eine von ca. 38 mm hat. Die äussere Hülse ist am oberen Ende schwach nach aussen gekerbt, so dass der am Kühler *K* sitzende Kork *k1* leicht in die Hülse zwecks Abschluss derselben gesteckt werden kann. Das untere Ende der ca. 20 cm langen Hülse verläuft erst trichterförmig, und endigt dann in ein ca. 6 cm langes und 18 mm weites Rohr, das schräg abgeschnitten ist und abermals einen durchbohrten Kork *k2* trägt, welcher den

Extraktionsapparat mit einem Erlenmeyer-Kolben von ca. 400 ccm Fassungsraum verbindet. In diese äussere Hülse lässt sich eine kleinere gleichgebaute Hülse mit einer Länge von 16 cm derart einfügen, dass sie durch kleine, halbkugelförmige Erhebungen *e* sowohl unten wie seitlich gestützt wird.

Gehandhabt wird dieser Apparat auf folgende Weise: Die kleine Öffnung *ø* der inneren Hülse wird mit einem kleinen Wattebausch von innen verschlossen, um das Herausfallen der darüber lagernden Materialien zu verhindern, welche gemahlen, abgewogen und mittelst Löffel in die Hülse eingefüllt werden.

Handelt es sich nun um noch ungebrauchte, ihren vollen Gerbstoffgehalt besitzende Materialien, so werden diese nach dem Einfüllen mit einem unten plattgedrückten Glasstab ziemlich fest hineingepresst, die Hülse in die grössere versenkt, und das Ganze auf einen Litermasskolben gesetzt.

Nun gibt man nach und nach kleine Mengen von Wasser, dessen Temperaturen man von ca. 25° bis auf ca. 60° C. allmählich steigert, derart auf, dass der so erhaltene Auszug etwa 400 ccm beträgt. Dadurch ist die Hauptmenge der Gerbstoffe dem Material entzogen und man wechselt den Literkolben gegen einen ca. 400 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben aus, füllt letzteren mit ca. 250 ccm Wasser und verbindet nunmehr das Ganze mit dem Rückflusskühler. Man kann nun durch einstündiges Kochen über freier Flamme das Material extrahieren, ohne eine Zersetzung der nur in geringer Menge in Lösung gehenden Gerbstoffe befürchten zu müssen. Sollte aber bei hochgradigem Gerbstoffgehalt des Materials letzterhaltener Auszug dennoch grössere Mengen Stoffe während des einstündigen Kochens extrahieren, was an der dunklen Farbe der Lösung erkenntlich ist, so ist ein abermaliges Wechseln der Lösung mit einem destill. Wasser enthaltenden Kolben ratsam; durch einstündiges Kochen wird leicht aller Gerbstoff extrahiert und das Material erschöpft. Die so erhaltenen zwei Auszüge werden in den Literkolben gespült und zu 1 l nach erfolgtem Abkühlen ergänzt.

Hat man dagegen bereits im Betriebe ausgelaugte Materialien auf den noch restlichen Gerbstoffgehalt zu prüfen, so kann fast durchwegs, des kleinen Gehaltes derselben wegen, das Aufgiessen des heissen Wassers wegleiben und ein einmaliges Kochen von ca. 300 ccm Wasser während der Dauer von 3 Stunden zur Erschöpfung des Materials führen.

Dieser Apparat erlaubt eine vollständige Extraktion besonders darum, weil das Material mit dem lösenden Wasser stets bei höherer Temperatur behandelt wird, welche durch den Dampfmantel des destillierenden Wassers ziemlich konstant zwischen 95° und 100° C. anhält. Einer Abkühlung des Dampfes wird besonders dadurch entgegengearbeitet, dass man die äussere Hülse mit einem Stück Filz oder Leder isolierend umgibt.

Die Reinigung des unzerbrechlichen Apparates geschieht ebenfalls sehr einfach mittelst Bürste nach vorhergehendem Herausstossen der extrahierten Masse mit Hilfe eines hakenförmig gekrümmten Kupferstabes, der durch die Öffnung *ø* der inneren Hülse gegen die Mündung derselben geführt wird.

Für eine Anzahl gleichzeitig auszuführender Extraktionen, wie dies in Fabriklaboratorien täglich erforderlich ist, eignet sich eine ganze Batterie von sechs bis zehn Apparaten, welche derart gebaut ist, dass auf eine gemeinsame

Heizplatte mit sechs bis zehn runden Oeffnungen, die durch ein Drahtnetz verdeckt sind, die Kolben gesetzt werden. Eine entsprechende Anzahl der die Heizplatte tragenden Füße sind ca. 1 m hoch über die Platte verlängert und tragen Klemmen, auf welchen ein für allemal die Rückflusskühler mit den Korken befestigt sind, und welche alle durch einen Wasserlauf zwecks Kühlung verbunden sind.

Bei Inbetriebsetzung ist es nur nötig, den Kochkolben mit dem aufgesetzten Extraktions-Apparat auf die Heizplatte zu stellen, den verschiebbaren Kork des Kühlers durch Herabziehen in die Hülse einzuführen und die Destillation durch Entzünden der Heizflamme in Gang zu bringen.

L'acide Butyrique dans la Tannerie.¹⁾

Butyric acid in the tannery. — Die Buttersäure in der Gerberet.

Par URBAIN J. THUAU.

Il arrive souvent en chimie industrielle que l'on substitue certains corps, certains produits à d'autres précédemment mis en œuvre. Chaque corps, chaque produit, ne possède pas en effet un ensemble unique de propriétés telles que l'emploi en soit indispensable, aussi le choix est-il le plus souvent dicté par les cours commerciaux.

Les acides les plus répandus dans la tannerie, tant pour le déchaulage que le gonflement et la teinture des cuirs étaient jusqu'à présent l'acide formique, l'acide lactique et l'acide acétique. Pourquoi à ces trois acides organiques ne venaient pas s'adjoindre d'autres acides organiques formant avec la chaux des sels solubles dans l'eau, et dont les propriétés étaient peut-être plus intéressantes pour la tannerie? Le prix de revient, ce facteur essentiel en technologie industrielle, éliminait ces autres acides.

Le Dr. Effront, de l'Institut des fermentations de Bruxelles, vient de mettre au point, il y a quelques mois, un procédé de fabrication permettant d'obtenir l'acide butyrique pur, par le traitement bactérien des vinasses résiduelles de distillerie, à un prix tel que l'on peut dire sans crainte que cet acide butyrique sera, à acidité égale, bien meilleur marché que les acides formique, lactique, etc.

L'acide butyrique a été découvert par Chevreul, en 1814, dans le beurre, où il existe sous forme d'éther glyérique. Il constitue le liquide irritant projeté par certains insectes, existe dans le liquide musculaire et fait partie des sécrétions et des déjections humaines; on le rencontre de plus dans beaucoup de végétaux. C'est un liquide huileux, incolore, doué d'une odeur désagréable de beurre rance, qui est miscible à l'eau, l'alcool et l'éther et qui forme avec la chaux un sel soluble dans l'eau.

Jusqu'à présent l'acide butyrique n'était pas fabriqué à un prix permettant son emploi industriel (on ne pouvait l'acheter à moins de 7 à 8 francs le kilo), grâce aux procédés du Dr. Effront, il va pouvoir entrer dans le domaine pratique.

¹⁾ Extrait de la Revue „Le Cuir“, No. 15, 1^{er} août 1910.

Par des essais de laboratoire et de tannerie nous nous sommes rendu compte des propriétés remarquables de l'acide butyrique vis-à-vis de la peau; malgré l'odeur désagréable de ce corps nous avons tout de suite vu l'importance que pouvait prendre un tel acide, tant par ses propriétés déchaulantes, nullement nuisibles au cuir, que par ses propriétés gonflantes.

D'une part, les cuirs déchaulés à l'acide butyrique sont beaucoup plus clairs que les autres, et, d'autre part, en ajoutant à un jus tanniques quelconque, une faible quantité d'acide butyrique, on lui communique une odeur de vieux jus de chêne qui flatte et rappelle le bon vieux temps.

Examinons donc un peu en détail le procédé du Dr. Effront qui permet d'avoir à si bon compte cet acide butyrique des plus intéressants pour la tannerie.

La fermentation, lorsqu'il est possible d'y recourir, est presque toujours le procédé le plus économique et parfois le seul possible pour opérer la transformation des matières organiques. Son processus est autrement complexe et bien moins approfondi que celui des réactions purement chimiques et, de ce fait, les découvertes qui s'y rattachent sont beaucoup plus rares.

Les résidus albuminoïdes que rejette l'industrie sont considérables; parmi ceux-ci, nous pouvons citer les résidus de distilleries et de sucreries, les eaux de suint, etc., auxquels il faut ajouter d'autres matières sans grande valeur industrielle, telle que la tourbe.

La quantité d'azote organique qu'ils renferment est énorme; ce point n'a échappé à aucun spécialiste; aussi, nombreux et variés sont les modes de traitements proposés pour sa récupération; mais aucun d'eux n'arrivait au but poursuivi qui consiste à extraire sous une forme commerciale, c'est-à-dire concentrée et utilisable par l'agriculture ou par l'industrie, l'azote organique des résidus.

Ces résidus étaient jusqu'à présent sans valeur; tout au plus, les distilleries qui fabriquent l'alcool de mélasses en retirent-elles, par la calcination, les sels minéraux qu'ils contiennent; les autres produits sont perdus. Quant aux résidus des autres matières servant dans la fabrication des alcools, telles que vinasses de betteraves, liquides provenant de la filtration des drèches dans le travail des grains, etc., ils constituent plutôt des pertes pour les distilleries qui sont forcées de s'en débarrasser comme elles peuvent, soit en les déversant dans les rivières ou les canaux où ils causent de grands dégâts, soit en les laissant s'évaporer en silos, au grand dam de l'hygiène.

Pour la première fois, M. Effront réussit à résoudre ce problème et donna par son procédé une solution pratique basée sur l'action des diastases spéciales qui décomposent la molécule azotée complexe des albuminoïdes en éléments plus simples, dans lesquels l'azote apparaît sous forme d'ammoniaque et d'amines récupérables économiquement.

Il est à remarquer que cette dissociation n'affecte que les matières organiques et ne modifie en rien la composition des sels minéraux, de sorte que les sels de potasse des vinasses de mélasse par exemple, restent tels qu'ils étaient et sont récupérables, comme par le passé, indépendamment de l'azote. L'expérience a même prouvé que les vinasses de mélasse travaillées pour la récupération de l'azote par le procédé Effront brûlent mieux dans le four à potasse.

(A suivre.)

No. 425.

Collegium.

10. IX. 1910.

Tagesordnung für die zehnte Hauptversammlung des Internationalen Vereins der Leder-Industrie-Chemiker in Paris.

18. bis 22. September 1910.

Eröffnung der Konferenz durch den Präsidenten.

Begrüßung der Abgeordneten und Gäste.

Verleihung des „Seymour-Jones-Preises.“

Unterzeichnung des Protokolls der letzten Konferenz.

Kassenbericht.

Berichte der korrespondierenden Sekretäre.

Bericht des Ehrenredakteurs des Collegiums.

Wahl des Ortes der nächsten Konferenz.

Vorstandswahl: Präsident, Ehren-Schatzmeister, Ehren-Generalsekretär.

Vorschlag auf Vermehrung der Mitglieder des Exekutiv-Komitees.

Revision der Statuten in bezug auf das Abstimmen, etc.

Satzungen betreffend die Wahl und die Leitung von Kommissionen innerhalb
des Hauptvereins sowie der Sektionen.

Satzungen betreffend die Ernennung von Referenten.

Veröffentlichung der erweiterten Regeln und Vorschriften für die Analysen.

Verschiedenes.

Technischer Teil.

Bericht der internationalen Kommission für die Gerbstoff-Analyse. Prof.
H. R. Procter.

Resultate der Analysen-Kommission der Deutschen Sektion. Zeuthen's Methode.
Prof. Dr. Paessler.

Resultate der Analysen-Kommission der Französischen Sektion. A. de la Bruère.

Bericht der Kommission zum Studium der Konservierung von Häuten und
Fellen. A. Seymour-Jones.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Farbe. Prof. H. R. Procter.

Vorschlag auf Abänderung der Vorschriften für das Musterziehen. Dr. J. G.
Parker.

Vorschlag zur Ernennung von Referenten über die Säure-Bestimmung in
Brühen. Prof. H. R. Procter.

Vorschlag zur Ernennung von Referenten über die Kontrolle der Aescher-
brühen und anderer Brühen aus der Wasserwerkstätte. J. T. Wood
und Dr. J. G. Parker.

Vorschlag zur Ernennung von Referenten über die praktische Prüfung der
Extrakte und die Entdeckung von Zusätzen in Extrakten. Prof. Dr.
E. Stiasny.

Bildung und Eigenschaften der Emulsionen. Prof. Dr. Meunier.
Ueber Reissfestigkeits-Bestimmungen bei Riemenleder. Prof. Dr. Paessler.
Eine neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffes in Blössen und in Leder.
U. J. Thuau.

Vorschlag einer offiziellen Methode für die Lederanalyse. Meunier, Paessler,
Parker.

Die Bestimmung der Schwefelsäure in Leder. Dr. J. G. Parker.

Verschiedenes.

Dr. J. Gordon Parker,
Ehren-Generalsekretär.

Sitzungen und Empfänge:

Am Sonntag, den 18. September, um 9 Uhr abends, werden die vom Ausland kommenden, sowie die französischen Konferenz-Teilnehmer im Palais d'Orsay (Quai d'Orsay) empfangen werden von der Chambre Syndicale des Cuirs et Peaux de Paris, der Chambre Syndicale des Négociants en Cuirs et Peaux en poils, der Chambre Syndicale des Mégissiers, Teinturiers, et Tanneurs au chrôme, der Chambre Syndicale de la Mégisserie lainière, sowie von der Französischen Sektion des I. V. L. I. C. (Reise-Anzug.)

Montag, den 19. September, vormittags 9 Uhr pünktlich, Eröffnung der Konferenz in dem Hörsaal für Chemie der Sorbonne unter dem Vorsitz von Prof. Procter.

Montag nachmittag, Sitzung um 2½ Uhr.

Dienstag, den 20. September, Sitzung von 9 Uhr vorm. pünktlich bis 11¼ Uhr, in dem Hörsaal für Chemie der Sorbonne. — 11½ Uhr vorm., Abfahrt von der Sorbonne im Automobil nach Versailles. — Um 12½ Uhr Frühstück im Trianon-Palace-Hôtel in Versailles, gegeben von dem Präsidenten und dem Syndikat der Gerb- und Farbstoff-Extrakt-Fabrikanten Frankreichs für alle Konferenz-Teilnehmer, Mitglieder des Vereins.

Nach dem Frühstück Besuch des Schlosses und des Parkes von Versailles; zurück im Automobil nach Paris um 5½ Uhr. Der Ausflug im Automobil wird von der Französischen Sektion veranstaltet. (Strassen-Anzug.)

Mittwoch, den 21. September, Sitzungen um 9 Uhr und um 2½ Uhr in dem Hörsaal für Chemie der Sorbonne.

Donnerstag, den 22. September, Sitzung um 9 Uhr in dem Hörsaal für Chemie der Sorbonne.

Abends um 7½ Uhr, im Pré-Catelan (Bois de Boulogne) Schluss-Bankett der Konferenz, gegeben für die vom Ausland kommenden Mitglieder des I. V. L. I. C. von dem Syndicat Général des Cuirs et Peaux de France, unter dem Vorsitz des Herrn Haller, Membre de l'Institut, Professor an der Sorbonne. (Gesellschafts-Anzug.)

Der Sekretär
der Französischen Sektion
Urbain J. Thuau.

Der Präsident
der Französischen Sektion
Louis Meunier.

Empfehlenswerte Hôtels.

Die grossen Hôtels im Zentrum von Paris sind zu bekannt, als dass wir sie hier aufführen sollten; wir begnügen uns daher einige gute Hôtels zu empfehlen, die in der Nähe der Sorbonne gelegen sind oder so liegen, dass sie mit direkter Verbindung zu erreichen sind.

Es sind dies:

Le Grand Hôtel Corneille. 5 rue Corneille, gutes Hôtel neben der Sorbonne gelegen.

L'Hôtel Restaurant Foyot. 33 rue de Tournon und 22 bis, rue de Vaugirard (gegenüber le Sénat) Zimmer von 5—10 frs., Hôtel ersten Ranges, nahe bei der Sorbonne.

Hôtel du Bon Lafontaine. 64 rue des Saints-Pères, etwa 10 Minuten zu Fuss von der Sorbonne entfernt.

Hôtel Terminus Nord. 12 boulevard Denain (gegenüber dem Nord-Bahnhof) sehr gutes Hôtel. Um von diesem Hôtel nach der Sorbonne zu gelangen, nimmt man auf dem Ostbahnhof die Strassenbahn „Gare de l'Est Montrouge“ die vor der Sorbonne vorbei fährt.

Grand Hôtel du Pavillon. 36 rue de l'Echiquier, sehr gutes Hôtel, wo man nur deutsch spricht. Um von da an die Sorbonne zu gelangen, nimmt man auf dem boulevard de Strasbourg die Strassenbahn „Gare de l'Est Montrouge“.

Grand Hôtel de Strasbourg, gegenüber dem Ostbahnhof, sehr gutes Hôtel, an der Abfahrtstelle der Strassenbahn „Gare de l'Est Montrouge“ gelegen.

Für alle weitere Auskunft wende man sich an den Sekretär der Französischen Sektion des I. V. L. I. C., Herrn **U. J. Thuau**, 54 Rue de Bondy, **Paris**.

Programme du dixième congrès de l'Association Internationale des Chimistes de l'Industrie du Cuir à Paris.

18—22 Septembre 1910.

Ouverture de la conférence par le président.

Réception des délégués et des invités.

Dédication du prix Seymour-Jones.

Signature du protocole de la dernière conférence.

Rapport du caissier.

Rapports des secrétaires correspondants.

Rapport du rédacteur d'honneur du Collegium.

Choix de l'endroit où doit avoir lieu la prochaine conférence.

Election du président, du trésorier d'honneur et du secrétaire général d'honneur.

Rapport concernant l'augmentation des membres du comité exécutif.

Révision des statuts concernant les élections, etc.

Paragraphes concernant l'élection et la direction de commissions dans le sein de l'Association même, ainsi que dans les sections.

Paragraphes concernant la nomination de rapporteurs.

Publication des réglemens et prescriptions pour les analyses.

Divers.

Partie technique.

Rapport de la commission internationale des analyses de matières tannantes.
Prof. H. R. Procter.

Résultats de la commission des analyses de la section allemande. Méthode
Zeuthen. Prof. Dr. Paessler.

Résultats de la commission des analyses de la section française. A. de la
Bruère.

Rapport de la commission pour l'étude de la conservation des peaux.
A. Seymour-Jones.

Une nouvelle méthode pour la détermination de la couleur. Prof. H. R. Procter.

Proposition pour le changement des prescriptions concernant la prix d'échan-
tillons. Dr. J. G. Parker.

Proposition pour la nomination de rapporteurs sur le dosage des acides dans
les jus. Prof. H. R. Procter.

Proposition pour la nomination de rapporteurs sur le contrôle des pelins et
d'autres bains employés dans le travail de rivière. J. T. Wood et
Dr. J. G. Parker.

Proposition pour la nomination de rapporteurs pour l'examen pratique des
extraits et pour reconnaître des additions faites aux extraits. Prof.
Dr. E. Stiasny.

Formation et propriétés des émulsions. Prof. Dr. Meunier.

Sur la force de résistance des cuirs à courroies. Prof. Dr. Paessler.

Une nouvelle méthode pour le dosage de l'azote dans le cuir et la peau.
U. J. Thuau.

Proposition d'une méthode officielle pour l'analyse du cuir. Meunier,
Paessler, Parker.

Le dosage de l'acide sulfurique dans le cuir. Dr. J. G. Parker.

Divers.

Dr. J. G. Parker,

Secrétaire général d'honneur.

Ordre des Séances et Réceptions:

Dimanche 18 Septembre, à 9 heures du soir, au Palais d'Orsay
(Quai d'Orsay) réception des congressistes étrangers et français par
la Chambre Syndicale des Cuirs et Peaux de Paris, la Chambre Syndicale
des Négociants en Cuirs et Peaux en poils, la Chambre Syndicale des
Mégissiers, Teinturiers, et Tanneurs au chrome, la Chambre Syndicale
de la Mégisserie lainière, et la Section Française de l'A. I. C. I. C.
(Tenue de voyage)

Lundi 19 Septembre, à 9 heures précises du matin, dans l'Amphithéâtre
de Chimie de la Sorbonne, ouverture du congrès sous la
Présidence du Prof. Procter.

Lundi après-midi, séance à 2 h 1/2.

Mardi 20 Septembre, séance de 9 heures précises du matin à 11 h 1/4,
dans l'Amphithéâtre de Chimie de la Sorbonne. — A 11 h 1/2 du

matin, départ de la Sorbonne en automobile pour Versailles. — A midi et demi déjeuner offert à tous les congressistes, membres de l'Association, au Trianon-Palace-Hôtel, à Versailles, par le Président et le Syndicat des Fabricants d'extraits tannants et tinctoriaux de France.

Après déjeuner, visite du château et du parc de Versailles; retour en automobile pour Paris, à 5 h 1/2. L'excursion en automobile est organisée par la Section Française (Tenue de ville).

Mercredi 21 Septembre, séances à 9 h, et à 2 h 1/2, dans l'Amphithéâtre de Chimie de la Sorbonne.

Jendredi 22 Septembre, séance à 9 h, dans l'Amphithéâtre de Chimie de la Sorbonne. Le soir, à 7 h 1/2, au Pré-Catelan (Bois de Boulogne), banquet de clôture du congrès, offert aux Membres étrangers de l'A. I. C. I. C. par le Syndicat Général des Cuirs et Peaux de France, sous la Présidence de Monsieur Haller, Membre de l'Institut Professeur à la Sorbonne. — (Tenue de soirée).

Le Secrétaire
de la Section Française
Urban J. Thuau.

Le Président
de la Section Française
Louis Meunier.

Renseignements pour les hotels.

Les grands hotels du centre de Paris sont trop connus pour que nous en donnions la liste; nous nous contentons donc de recommander quelques bons hotels situés à proximité de la Sorbonne ou d'une ligne directe de communication.

Voici la liste de ces hotels:

Le Grand Hotel Corneille, 5 rue Corneille. — Bon hotel — situé près de la Sorbonne.

L'Hotel Restaurant Foyot, 33 rue de Tournon et 22 bis rue de Vaugirard (En face le Sénat) Chambres de 5 à 10 frs. — Hotel de premier ordre voisin de la Sorbonne.

Hotel du Bon Lafontaine, 64 rue des Saints-Pères. — Hotel situé à une dizaine de minutes à pied, de la Sorbonne.

Hotel Terminus Nord, 12 boulevard Denain (En face la Gare du Nord) Très bon hotel. — Pour aller de cet hotel à la Sorbonne, prendre à la Gare de l'Est, le tramway „Gare de l'Est Montrouge“ qui passe devant la Sorbonne.

Grand Hotel du Pavillon, 36 rue de l'Echiquier. — Très bon hotel, où l'on ne parle qu'allemand. — Pour aller delà à la Sorbonne, prendre boulevard de Strasbourg le tramway „Gare de l'Est Montrouge“.

Grand Hotel de Strasbourg, en face la Gare de l'Est. — Très bon hotel situé au départ du tramway „Gare de l'Est Montrouge“.

Pour tous renseignements s'adresser à Mr. **U. J. Thuau**, Secrétaire de la Section Française de l'A. I. C. I. C., 54 rue de Bondy, **Paris**.

Report of the Chairman (Prof. H. R. Procter) of the International Commission on Tannin Analysis.

22nd. August 1910.

(Continued.)

Unfortunately the only response which I received to this circular, apart from some work which I received from Prof. Dr. Paessler, which is referred to later, was from Mr. V. Boegh and Prof. Meunier.

(A) Detannisation. Mr. Boegh examined two samples of solid extracts sent by me, one of Mangrove bark, the other an ordinary solid quebracho. His results as regards filtration will be referred to elsewhere, but he obtained the following results in detannisation, using the official method with American powder, and official washing and Zeuthen's method with two different samples of Paessler's dry chromed powder.

	Mangrove		Quebracho	
Moisture	18.81	17.67	13.88	13.05
Total Solids	81.19%	82.33%	86.12%	86.95%
Insolubles (candle)	2.05	3.12	9.97	10.45
Total Solubles	79.14	79.21	76.15	76.50
Non-tannins, Official, American H. P.	22.48	22.72	6.96	7.24
Paessler's powder I Officially washed	22.29	22.52	7.63	8.01
Zeuthen method	22.29	22.52	6.82	6.10
Paessler's powder II Officially washed	23.96	24.31	—	—
Zeuthen method	24.72	25.26	—	—

The concordance between the American official and Paessler's powder I must be pronounced good, but No. II, and older sample, had a markedly lower absorption. This must not however be attributed without further evidence to a change in the powder, but rather to slight variations in different batches, since the writer with another old powder obtained increased absorption with one extract, and diminished with another. The agreement between Zeuthen and official washing is also fairly satisfactory though rather irregular.

Prof. Meunier had not time to make analyses, but as regards washing reports as follows:

A. Détannisation. 1^o Emploi de la poudre de peau américaine chromée et lavée suivant les indications de la méthode officielle.

J'ai effectué deux essais à blanc avec de l'eau distillée en me conformant pour le chromage et le lavage aux indications de la Commission d'analyses. L'agitateur employé produisait une agitation très énergique.

Poids de matières solubles pour 100 gr de poudre de peau sèche:

0 gr 0946 (moyenne de 2 essais).

2° Emploi de la poudre de peau chromée sèche de Paessler lavée suivant les indications de la méthode officielle.

J'ai effectué 2 essais à blanc avec de l'eau distillée, en me conformant pour le lavage aux indications de la Commission d'analyses.

Poids des matières solubles pour 100 gr de poudre de peau sèche:

0 gr 1582 (moyenne de 2 essais).

3° Emploi de la poudre de peau chromée sèche de Paessler lavée par la méthode de Zeuthen.

J'ai d'abord déterminé quelle était la quantité d'eau nécessaire pour le lavage de la poudre de peau chromée sèche dans le filtre-cloche.

a) J'ai opéré avec 5,5 gr de poudre de peau de Paessler et j'ai recueilli les filtrats par portions de 50 cmc. J'ai déterminé le poids des matières solubles contenu dans chacun de ces filtrats j'ai obtenu les poids suivants:

1er filtrat de 50 cmc . . .	0,0324 gr de matières solubles
2 " " " " . . .	0,0028 gr " " "
3 " " " " . . .	0,0026 gr " " "
4 " " " " . . .	0,0026 gr " " "

Après le passage des 200 cmc d'eau représentant les 4 filtrats ci-dessus, la poudre de peau a été employée pour un essai à blanc avec de l'eau distillée en utilisant un agitateur très violent.

Poids des matières solubles pour 100 gr de poudre de peau sèche:

0,336 gr (moyenne de 2 essais).

b) Dans un nouvel essai j'ai opéré avec 5,5 gr de poudre de peau de Paessler, je l'ai lavé dans le filtre-cloche par la méthode de Zeuthen et j'ai recueilli un seul filtrat de 50 cmc; les matières solubles qu'il contenait pesaient

0,0374 gr

Après le lavage ci-dessus (50 cmc d'eau), la poudre de peau a été employée pour un essai à blanc avec de l'eau distillée avec un agitateur violent.

Poids des matières solubles, pour 100 gr, de poudre de peau sèche:

0,346 gr

De ces quelques expériences il semble résulter:

1° Que la poudre de peau américaine chromée et lavée suivant les indications de la méthode officielle donne moins de matières solubles dans les essais à blanc que la poudre de peau de Paessler.

2° Que le lavage de la poudre de peau de Paessler par la méthode officielle donne moins de matières solubles dans un essai à blanc que la même poudre de peau lavée par la méthode de Zeuthen.

3° Le lavage de la poudre de peau de Paessler par la méthode de Zeuthen est surtout produit par les 50 premiers centimètres cubes d'eau passant dans le filtre-cloche.

B. Les matières solubles fournies par le lavage de la poudre de peau de Paessler ne précipitent pas sensiblement par les liqueurs acides de tannin, elles précipitent un peu plus avec les liqueurs neutres et davantage avec les liqueurs alcalines.

Prof. Dr. Paessler has already published many determinations in his report to the German Section's Commission, which appear on pp. 157—171 of the Collegium of the present year, and which need not be repeated here. He also sent some results by Messrs Sluyter & Laufmann, which are referred to later.

It will be obvious that it is through no neglect of the writer as Chairman of the International Commission that its members have done so little work on the Zeuthen method, but he is in agreement with the German Commission that it merits closer examination and has endeavoured to supply this by investigation in his own laboratory.

About August 1909 some analyses were made of samples of Quebracho Extract „fest, regulär“ and „fest, behandelt“ sent by Dr. Paessler, both by the official method with American powder, by Dr. Paessler's dry chromed powder officially washed, and by the Zeuthen method as originally published (Collegium 1908 p. 367); in which the following figures were obtained. The same samples were also analysed in Dr. Paessler's laboratory and I include his results.

Non-tannins per cent.

Extract	Analyst	Official chromed				Dry chromed					
		Am.	H. P.	Frei- berg	H. P.	Washed		Zeuthen		Filter Method	
„Fest, Regulär“	Sluyter .	7.2	8.0	6.4	6.4	6.0	6.4	6.8	6.4	3.3	3.0
	Laufmann	7.9	8.2	6.6	7.0	6.0	6.2	6.2	6.5	4.6	4.0
	Brumwell	5.3	5.1	—	—	—	—	—	—	—	—
	James . .	5.3	5.1	—	—	—	—	—	—	4.4	4.5*
	Hirst . .	5.4	5.4	—	—	6.8	6.6	5.8	6.2	3.1	2.7
„Fest, Be- handelt“	Sluyter .	15.2	15.2	14.4	14.4	14.0	14.4	14.8	14.0	11.3	11.3
	Laufmann	15.3	15.5	15.0	15.0	13.9	13.9	14.8	14.3	11.9	11.9
	Brumwell	13.5	13.5	—	—	—	—	—	—	—	—
	James . .	13.0	13.3	—	—	—	—	—	—	11.0	11.0*
	Hirst . .	13.3	13.4	—	—	14.7	14.5	14.6	14.5	12.0	12.2
Blanks per 100 c. c.	Sluyter .	7mg.	6mg.	10mg.	6mg.	6mg.	7mg.	7mg.	5mg.	4mg.	4mg.
	Laufmann	5	6	10	11	4	4	9	8	8	6
	Hirst . .	—	—	—	—	3	3	†	†	—	—

The results quoted, while they do not reach the degree of concordance which may be attained by the official method, still compared well with those

*) An older sample of chromed powder.

†) Blanks by Zeuthen method were satisfactory, but done in a way not directly comparable with Dr. Paessler's.

of the old filter method, and proved that the use both of dry chromed powder, and of the Zeuthen method deserve attention. Further experiments were therefore undertaken, and especially with the view of determining whether the Zeuthen method of washing was applicable to officially chromed wet powders, since it was emphatically decided by the Conference in Brussels that dry chromed powders were not at present admissible.

The first difficulty to be overcome was that of introducing the wet and freshly chromed powder into the filter-bell, and for this purpose it was found practically necessary to employ a bell of about 100 c.c., capacity, and wash the wet chromed powder into it while it was held in a clamp in an inverted position, with its syphon-tube connected with flexible tube and allowed to hang vertically to produce slight suction. After introducing the powder, the vacant space in the bell was filled with cotton or glass wool, the bell immersed in water and the washing continued in the ordinary way. The results were quite successful.

It appeared doubtful however whether the bell offered any advantages over the ordinary Büchner's funnel with vertical sides, and perforated porcelain plate; while inverted percolation has evidently no scientific advantage, when its object is to remove soluble matters heavier than the solvent, and it might be better to carry out the Zeuthen method by pouring successive portions of water on the inverted funnel rather than by syphoning. The following modified method was therefore tested against the original Zeuthen procedure over which it offers some advantages:

For each estimation, white hide-powder equal to $6\frac{1}{2}$ grm of dry substance was weighed into a tared shaking bottle, about 75 c.c. of distilled water and 1,3 c.c. of the official chroming solution added, and the bottle placed in the usual rotary shaker for 1 hour. The whole was then poured on to a Büchner's funnel of 10 cm diameter and 5 cm depth, the stem of which was attached to a piece of vertical quill tubing of about 50 cm length, and, preferably, bent in a loop near the top so as to facilitate expulsion of air and produce a slight suction, without which the filtration is inconveniently slow. The perforated plate was covered with a disc of linen or porous filter-paper. The powder was allowed to drain, washed 4—6 times with 50 c.c. of water with which it was stirred with a glass rod to prevent channelling and ensure equal washing, and was finally sucked off with the vacuum-pump and returned to the shaking bottle, where it is made up with water to 26,5 grm; 100 c.c. of the extract solution and 1 grm pure kaolin added and again shaken for 15 minutes, refiltered on the Büchner funnel till clear and 60 c.c. evaporated as usual. The washwater removed by the vacuum pump must stand the official chloride test and a blank shaking must give a less residue than 5 mgr per 100 c.c. To obtain these results 4 to 6 washings of 50 c.c. each are required, as will be seen from the analytical figures below. Curiously, more washings do not seem materially to improve the result, which is not so good as can easily be obtained by the mechanical squeezing of the present official method, but sufficiently so to come usually below the allowed limit of error. On the average the Büchner funnel gives somewhat lower blanks than the Zeuthen method, with quicker filtration.

The following figures, taken from a much larger number of results, illustrate the comparative progress of washing by the Zenthen and Büchner funnel methods. In each case 6.5 grm of (dry) powder was employed, chromed according to the official method, and successive 25 c.c. of the washings were evaporated, and the residues redissolved and titrated for chlorides with N/10 AgNO₃.

	Zenthen method					Büchner funnel				
	Volume of washing	Res. mg	Ag. c. c.	Res. mg	Ag. c. c.	Volume of washing	Res. mg	Ag. c. c.	Res. mg	Ag. c. c.
1	40 c.c.	38.0	3.9	35.4	3.5	50 c.c.	16.6	1.8	15.4	1.6
2	40 "	12.8	1.3	14.8	1.3	50 "	6.0	0.6	5.6	0.7
3	40 "	1.8	0.2	3.0	0.4	50 "	2.8	0.3	3.2	0.3
4	40 "	1.0	0.2	0.8	0.2	50 "	2.6	0.1	2.4	0.1
5	40 "	0.4	0.2	0.2	0.2	50 "	1.0	0.1	0.8	0.1
6	Evacuated	1.8	0.2	1.0	0.2	50 "	0.4	0.1	0.4	0.1
Blank 100 c.c. *)		5.2	0.6	9.6	0.9	Blank *)	2.8	0.4	3.2	0.4

Blanks per 100 c.c. of added water.

Büchner funnel		Zenthen Method		Official Method
4 washings	6 washings	4 washings	6 washings	Squeezing
6.8 mgr	2.8 mgr	5.2 mgr	5.2 mgr	2.3 mgr
4.8 "	3.2 "	9.6 "	4.8 "	2.6 "
2.4 "	4.0 "	6.8 "	7.6 "	1.3 "
2.0 "	4.8 "	2.4 "	4.8 "	0.6 "
2.8 "	—	2.8 "	—	0.3 "
2.8 "	—	3.6 "	—	2.0 "
—	—	—	—	3.6 "
—	—	—	—	2.3 "
—	—	—	—	0.0 "
Average 3.6 mgr	3.7 mgr	5.1 mgr	5.6 mgr	1.7 mgr

The figures confirm Prof. Meunier's report. It may be noted that the method of washing with a Büchner's funnel is practically that used by the French sectional Commission (Collegium 1910, p. 272).

It would therefore seem that both the Büchner funnel and the Zenthen method might both be allowed, where it is preferred to wash the powder for each determination singly, so long as the washing is sufficient to comply with the present regulations as to blank results, and it may well be that in laboratories where few tannin analyses are done, and where consequently chemists have

*) The blanks are the result of twice 80 c.c. of the filtrate, corresponding to 100 c.c. of added distilled water. Additional blanks are given below.

little experience of the special manipulations of the present official method, these methods of washing may yield more accurate results, though where large quantities of powder are required, and with the necessary experience in its use, the official method is the more accurate and efficient, as well as much quicker and less troublesome. There is absolutely no ground for the statement which has been somewhat freely made, that the official method is the less „scientific“, as the exact quantity of powder used does not affect the result, and it has been shown numerically that any slight variations in its moisture are negligible in their effect. It is probably important that no severer mechanical treatment should be given to the powder in shaking than it has previously received in washing, as most of the organic solubles are of a colloid character, and cannot be removed by diffusion, though they become dispersed in colloid solution by mechanical pressure or shaking. It is therefore important that the comparatively mild rotary shaking prescribed in the regulations should not be exceeded, and violent shaking appliances such as the „milk-shaker“ are quite unsuitable.

The following table gives comparative results of a few non-tannin determinations by the official and Zeuthen methods, in addition to those already given. The differences are in no case very large. The powder was in all cases officially chromed.

Non-Tannins.

	Zeuthen			Büchner Funnel			Official Washing		
	Grm. Res. 60 c. c.		%	Grm. Res. 60 c. c.		%	Grm. Res. 60 c. c.		%
Gambier1304	.1294	20.0	.1254	.1264	19.4	.1228	.1230	18.9
Sumach1212	.1224	16.2	.1208	.1222	16.2	.1218	.1228	16.3
Oakwood Ext. .	.1798	.1810	20.0	.1798	.1796	20.0	.1792	.1772	19.8

As regards the use of dry lightly chromed powder no new suggestions have been made, and the few determinations carried out are not in better concordance than those by the official method. Lightly chromed powder cannot be dried without risk of change and increase of solubles; and must therefore be well-soaked and washed as carefully, if not more so, than the wet chromed; so that there is really no saving of trouble, since all the additional work required is the addition of a measured quantity of chrome solution, and allowing the powder to run for an hour in the mechanical shaker, which at the same time removes most of the organic solubles.

B. This section has been mainly dealt with under A. Prof. Meunier reports that the washings of Paessler's powder do not precipitate with acid tannin solutions, but somewhat with neutral and still more with alkaline ones. In my own laboratory no precipitates could be obtained with tannin after the third washing by either Zeuthen or official method, and in no case from the blank experiments with washed powder.

C. Extraction of solid tanning materials. Mr. V. Boëgh has made comparative determinations of a sumach by the Koch and Weiss extractors; the latter being used so that the sumach was first soaked 30 minutes with

cold water and then 3 times for 15 minutes with water of originally 50° C. 500 c.c. in all being extracted below this temperature, and another 500 c.c. was then soxhletted in the apparatus. The results were as follows:

Koch.	1st litre	Total solubles	37.90%	non tannins	15.43%
	2nd	do	1.85	less tannin Löwenthal	1.24%
Totals		do	39.75	non tannins	16.67%
		Tannin	23.08%		
Weiss		Total solubles	38.85	non tannins	16.0 %
		Tannin	22.85%		

Thus in this case no larger amount of tannins was extracted by soxhletting.

In the author's laboratory experiments were made in extracting a second litre in the Procter extractor, with the following results: To save space percentages only are given, which were the average of two determinations.

	1st litre			2nd litre		
	Total solubles	Non-tannins	Tannin	Total solubles	Non-tannins	Tannin
Sumac	44.7	16.6	28.1	2.6	—	—
do.	44.5	16.5	28.0	2.6	—	—
do.	44.5	16.1	28.4	2.4	—	—
do.	46.1	16.4	29.7	2.0	—	—
do.	46.1	15.8	30.3	2.7	1.3	1.4
do.	42.8	16.5	26.3	2.9	1.4	1.5
do.	37.6	15.2	22.4	2.4	1.5	0.9
do.	40.3	15.6	24.7	2.1	1.0	1.1
Pistacio . . .	34.1	18.6	15.5	2.9	1.0	1.9
Average . . .	—	—	—	2.5	1.24	1.26

It is therefore evident that the results of extraction with 1 litre only are too low by an average of about 1.25 %; but doubtful whether any other extractor would give better results; and as the loss is fairly constant, no great commercial error can result.

D. Filtration. As no other member of the Commission offered to work on this subject, a pretty thorough examination of Reed's Asbestos-Kaolin method*) was carried out in the writer's laboratory, with the following results:

(See Table page 361.)

The results are quite satisfactory, though in some cases the absorption seems slightly greater than with the „candle“. In all cases optically clear filtrates were obtained, and there seems no reason why the use of the method should not be permitted where the „candle“ fails to give good results. Great care is required as to the purity and suitability of the asbestos and kaolin, as well as some experience in manipulation.

*) Collegium 1907, p. 414.

Experiments on Filtration.

Material	I. A. L. T. C. Method „Candle“		Reed's Method Asbestos-Kaolin	
Natal Mimosa Bark .	45.30	45.16	43.96	44.66 (C)
Mixed Extract	38.48	38.42	38.11	38.34 (C)
Sicilian Sumach	44.08	44.00	43.30	43.68 (C)
„Mimosa D.“ Extract .	48.25	48.29	48.03	48.03 (C)
„ „ „ .	48.25	48.29	48.00	47.89 (AC)
Oakwood Extract . .	42.95	42.00	42.35	42.63
Fir Bark Extract . .	40.52	40.72	39.12 (B)	40.70
Oakwood Extract . .	41.00	41.12	40.84 (B)	40.84 (B)
Quebracho Extract . .	45.04	45.04	45.38	(46.68)? (C)
Pistacio	33.09	33.18	33.13	33.07 (C)
Sicilian Sumach	45.71	45.84	45.87	45.74 (C)
„ „	45.71	45.84	45.54 (A)	45.52 (AC)

(A) Small's Asbestos.

(B) Short Fibre Asbestos.

Long fibre Asbestos unmarked.

(C) Boiled with a small quantity of the infusion before use.

E. F. Colour-testing. This subject has been dealt with by the writer, Collegium 1910, p. 292. It is important that the Conference should give a definite ruling on the calculation from the analytical solution; and desirable that the improved method of measurement should be made at least permissive.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Réunion Annuelle de la Section Italienne de l'A. I. C. I. C.
à Turin.

Le 30 Juillet a eu lieu à Turin à 9 h du soir la réunion annuelle de la Section Italienne de l'A. I. C. I. C. dans une salle de la Conceria Scuola sous la présidence du Dr. Roberto Lepetit.

L'ordre du jour était:

Relation du Secrétaire Dr. G. Baldracco.

Essais sur une méthode de dosage du tannin par R. Lepetit.

Exposé du rapport présenté à la commission internationale pour la conservation et la désinfection des peaux par le Dr. G. Baldracco.

Recherches pratiques sur le salage des peaux par le Dr. G. Baldracco et C. Romana.

Etaient présents MM. Roberto Lepetit, G. Baldracco, C. Romana, C. Spigno, C. Schiaparelli, ont excusé leur absence M. M. Gansser, Carta-Satta, L. Dufour, F. Garelli.

Le président annonçant que le Congrès de l'Association Internationale des chimistes de l'Industrie du cuir à Paris, aura lieu dans une salle de la Sorbonne du 18 au 22 Septembre recommande chaudement à tous les membres d'y prendre part. La section a pu rarement se réunir parce que ses membres d'ailleurs peu nombreux sont très disséminés, le président constate avec satisfaction que M. Baldracco a été appelé à faire part de la „Commission for the Preservation, Cure and Disinfection of Hides and Skins“ en 1909. (Voyez Collegium No. 391.)

M. Baldracco réfère que la Section italienne compte actuellement 15 membres effectifs et 9 associé, le fond de caisse est de Frs 356,91.

Le Dr. Lepetit fait un exposé de q. q. essais qu'il a entrepris pour essayer de substituer à la poudre de peau, l'acétate de zinc ammoniacal comme détannisant, et après avoir décrit cette méthode il donne quelques résultats comparatifs à la méthode du filtre et poudre de peau légèrement chromée.

M. M. Baldracco, Romana et Spigno prennent successivement la parole, M. Lepetit donne q. q. explication et déplore de n'avoir pas eu le temps de contempler ses recherches un peu trop superficielles.

(Les détails de la méthode étudiée par le Dr. Lepetit se trouvent dans l'article du Collegium No. 426 portant le titre de la communication.)

M. Baldracco prend la parole pour exposer sommairement son rapport à la Commission internationale pour la conservation et la désinfection des peaux.

Ce rapport contient outre des remarques sur les procédés de conservation généralement en usage pour les peaux, les procédés plus particulièrement en usage en Italie et les prescriptions du gouvernement sur la dénaturation du sel employé pour conserver les peaux fraîches; M. Baldracco ayant eu à faire différents essais en ce sens avec M. Romana en a communiqué les résultats au président de la Commission M. Alfred Seymour-Jones. On trouvera ces remarques dans la communication suivante.

Le Dr. Baldracco réfère ensuite aussi au nom de M. Romana les essais qu'ils ont entrepris ensemble sur le salage des peaux surtout au point de vue de l'emploi de sel dénaturé tel que le prescrit le gouvernement. On a souvent donné la faute aux dénaturants prescrits par la Régie pour les taches qu'on constate parfois sur le cuir; M. Baldracco s'est occupé de la partie chimique des recherches, M. Romana de la partie pratique. Ils ont constaté que les inconvénients du sel dénaturé sont parfois à attribuer au sel lui même par trop impur comme on le reçoit des salines de la Sardaigne; en opérant avec du sel préparé expressément par ordre du gouvernement avec plus de soin, ils ont trouvé que ce sel beaucoup plus blanc et moins impur ne donnait pas de taches malgré l'adjonction des dénaturants ordinaires. M. M. Baldracco et Romana sont contraires à l'addition d'alun; ils ont trouvé que la dénaturation du sel telle qu'elle est pratiquée selon les prescriptions de la Régie avec 0,017% de bichromate 10 % de sulfate de soude et 1% de naphthaline ne donne pas lieu à des inconvénients, pourvu que le sel soit assez pur, mais qu'on obtient des peaux à fleur et chair plus claires sans trace de taches en employant la prescription ci dessus avec en plus 5% de borax.

M. M. Lepetit et Spigno prennent part à la discussion en relevant l'importance de ces expériences faites sous la direction de l'éminent directeur

de l'Ecole de Tannerie dont l'activité rend de si grands services à l'industrie du cuir en Italie.

La séance est levée à 11 heures $\frac{1}{4}$.

L'acide Butyrique dans la Tannerie.

Butyric acid in the tannery. — Die Buttersäure in der Gerberet.

Par URBAIN J. THUAU.

(Suite et fin.)

Tel que nous venons de le présenter succinctement, le procédé Effront permet donc une récupération totale et économique de l'azote des résidus et cela suffirait pour en justifier l'application universelle; mais ses avantages ne se bornent pas à la production des matières azotées utilisables: la fermentation ne détruit pas la molécule albuminoïde pour en extraire uniquement l'ammoniaque et les amines; elle la divise et donne, à côté des produits ammoniacaux, d'autres produits carburés de la série des acides gras volatils dont l'importance, comme quantité et comme valeur, dépasse encore celle des premiers. Ce sont surtout les acides acétique, propionique et butyrique. Il ressort donc comme un procédé idéal, puisque de matières jusqu'à présent inutilisées et inutilisables, constituées spécialement de bétaine, d'asparagine et de glycolle, il permet d'obtenir intégralement des produits de grande valeur et de première nécessité.

L'application du procédé a été réalisée de la façon suivante:

Les résidus, vinasses de distilleries, eaux de suint, etc., sont soumises à une fermentation spéciale, obtenue au moyen d'une culture de bactéries et conduite d'une façon analogue à la fermentation alcoolique.

Aussitôt les matières albuminoïdes décomposées en produits ammoniacaux et en acides gras volatils, les jus fermentés sont soumis à deux distillations successives. La première distillation, en milieu alcalin, a pour but de récupérer les bases ammoniacales sous forme de sulfate ou autres. Les vinasses résiduelles qui en résultent, désormais exemptes de produits azotés, sont alors concentrées par évaporation additionnée d'acide sulfurique et envoyées à la 2^{me} distillation qui met les acides gras volatils en liberté.

Ces acides recueillis sous forme d'acides bruts sont soumis à diverses opérations successives, concentration, épuration, rectification, etc., qui donnent, comme produits finaux, les acides acétique, propionique et butyrique aux différents états de pureté et de concentration demandés par l'industrie, voire même lorsque les manipulations sont poussées suffisamment loin, des acides chimiquement purs.

Le procédé Effront permet de récupérer de cette façon, par mètre cube de vinasses, de 25 à 35 kilos de sulfate et une quantité presque double d'acides organiques.

Si l'on considère qu'en Europe seulement la fabrication d'alcool atteint dix huit millions d'hectolitres et si l'on diminue ce chiffre de moitié pour en déduire les alcools provenant de la distillation de certains produits, tels que

pommes de terre, pour lesquels le procédé Effront n'est pas utilisable, par suite de la pauvreté des eaux résiduaires, il reste encore une quantité de neuf millions d'hectolitres d'alcool dont les résidus sont perdus actuellement et qui pourraient être récupérés.

Le procédé Effront permettra donc de donner à l'agriculture un tonnage complémentaire considérable de sulfate d'ammoniaque et en outre il fournira à l'industrie les acides acétique, propionique et butyrique. Ce dernier acide intéressant surtout la tannerie.

Comme nous le disons plus haut les vinasses sont soumises à une fermentation spéciale, cette fermentation est due à une enzyme, que M. Effront a nommée amydase, et qui transforme les composés diamidés en ammoniaque et acides gras. Cette amydase existe dans la levure de bière et dans la terre des jardins. Si l'on emploie la levure, on la laisse digérer dans une chambre à levains pendant 3 jours en l'alcalinisant, en aérant et en l'agglutinant avec des sels d'alumine. Si l'on emploie la terre des jardins, on la porte pendant 1 heure à 70 ou 80°: tous les ferments sont alors détruits, excepté ceux qui donnent l'ammoniaque. Avec ces ferments, on ensemeence les vinasses.

Les vinasses sortant des colonnes distillatoires sont à une température de 45°. On les alcalinise, on ajoute 2 kilos de levure préparée par hectolitre de vinasse et on maintient la même température. Les deux premiers jours, la fermentation est vive, puis la vinasse dépose, la formation de l'ammoniaque commence. Les 3 jours écoulés, la décomposition des composés diamidés est complète. On recueille l'ammoniaque sur de l'acide sulfurique pour la transformer en sulfate d'ammonium, vendu comme engrais. Les acides gras restent dans le résidu, d'où on les extrait facilement.

On obtient: 1° D'une vinasse de mélasse qui a fourni 100 litres d'alcool: 35 kilos de sulfate d'ammonium et 35 kilos d'acides gras; 2° D'une vinasse de betteraves ayant fourni 100 litres d'alcool: 16 kilos de sulfate d'ammonium et 12 à 14 kilos d'acides gras.

Ces acides gras sont les acides acétique, propionique et butyrique.

L'importance des découvertes du Dr Effront, de Bruxelles, est considérable, si l'on songe aux immenses services que peuvent rendre à l'industrie les produits de récupérations qu'il a su extraire des résidus albuminoïdes, et en particulier l'acide butyrique que l'on n'a pu jusqu'ici employer en tannerie malgré ses intéressantes propriétés pour le déchaulage et le gonflement; aussi devons-nous rendre hommage à la science de ce savant inventeur, et dont la réputation est universelle en matière de fermentation.

Nouvelle méthode de dosage de l'azote dans le cuir et la peau.

*New method for estimation of nitrogen in leather and skins.
Eine neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffes in Leder
und in Blässen.*

Par URBAIN J. THUAU et PIERRE DE KORSACK.

Reçu par la rédaction le 1. IX. 1910.

L'analyse complète d'un cuir étant le moyen le plus exact de se rendre compte de sa qualité, il est de toute nécessité de pouvoir en déterminer tous

les éléments avec la plus grande précision. Parmi tous les dosages que l'on effectue dans l'analyse d'un cuir, un des plus importants est certainement celui de l'azote qui permet de calculer la substance dermique.

Ce dosage était fait jusqu'à présent par la méthode de Kjeldahl, qui donne certainement des résultats d'une exactitude appréciable, mais qui cependant laisse à l'opérateur trop de marge dans la façon d'opérer; il n'y a en effet dans cette méthode aucune donnée officielle fixant la durée de la distillation de l'ammoniac, la température de l'opération etc. Pour la durée de l'opération on est tenu de conduire la distillation jusqu'à ce que tout dégagement d'ammoniac soit terminé, mais le dégagement est à la fin si faible qu'il n'existe pas d'indicateur assez sensible pour permettre d'assurer que la réaction est terminée.

Nous nous sommes donc appliqués à chercher à perfectionner cette méthode et ces recherches nous ont conduits à une autre méthode différente en tous points de celle ci.

Comme nous le disions plus haut, le dosage de l'azote dans le cuir doit être fait avec la plus grande précision puisque une différence de 0,1 % dans ce dosage donne une différence de 0,5 % dans le chiffre de la substance dermique or c'est ce chiffre de substance dermique qui est surtout intéressant dans le résultat de l'analyse. La méthode que nous avons mise au point et que nous allons exposer nous a permis d'obtenir des résultats concordants à 0,01 % près ce qui fait sur le chiffre de substance dermique une différence de 0,05 %; les libellés d'analyse étant généralement établis avec une seule décimale, nous pouvons donc dire que nous obtenons des résultats rigoureusement exacts à moins de 0,1 % pour la substance dermique.

Nous devons dire que nos recherches n'ont pas porté uniquement sur le dosage de l'azote dans le cuir et la peau, mais également sur le dosage de l'azote dans l'urée, opération pour laquelle la méthode de Kjeldahl n'était pas applicable; c'est ce qui nous a conduit à notre collaboration avec le Docteur Desmoulières, le spécialiste bien connu des analyses d'urologie. Cette méthode qui a donné d'excellents résultats sur l'azote de l'urée est actuellement mise en application par le Docteur Desmoulières dans ses laboratoires. Cette mise en application a même permis de faire construire l'appareil que nous employons pour notre dosage, appareil que l'on peut se procurer à la maison Fontaine, 20 rue Monsieur le Prince à Paris, sous le nom de „Nitromètre Thuau et de Korsak“ ou d'„Ureomètre Desmoulières“.

Avant d'exposer la façon dont nous opérons, nous devons dire que notre méthode permet de calculer l'azote contenu dans les solutions de sels ammoniacaux et des expériences que nous avons faites tout d'abord sur des solutions titrées de ces sels nous ont permis de nous assurer que l'azote dosé correspondait à celui de ces sels ammoniacaux avec une exactitude parfaite. Ce sont ces premiers essais qui nous encouragèrent dans nos recherches et qui nous ont conduits à la méthode que nous présentons à nos collègues de l'Association Internationale des Chimistes de l'Industrie du Cuir.

Notre méthode consiste à transformer l'azote contenu dans le cuir en sulfate d'ammoniaque qui sous l'action de l'hypobromite de soude se décompose en mettant l'azote en liberté que l'on recueille à l'état gazeux. Cette façon

d'opérer peut paraître au premier abord défectueuse au point de vue de l'exactitude des résultats, car il est reconnu que l'erreur de lecture d'un volume gazeux est plus grande que celle que l'on peut faire dans une titration. Cependant la mise au point de notre méthode et les nombreux essais pratiques que nous avons faits nous ont prouvé au contraire que nos résultats étaient plus constants par cette méthode que ceux trouvés par la méthode de Kjeldahl et par cela même plus exacts. Un autre point intéressant est la rapidité avec laquelle l'opération se fait.

Ce qui fait la valeur de la méthode que nous présentons c'est que tout doit être fixé officiellement dans le mode opératoire et les résultats ramenés à une température et une pression atmosphérique fixes.

Voici comment l'on opère :

La première partie de l'opération consiste à transformer l'azote en sulfate d'ammoniaque. Pour cela on pèse exactement une quantité de cuir d'environ 0,250 gr que l'on introduit dans un ballon muni d'un col un peu allongé. On ajoute 5 ccm d'acide sulfurique concentré et bouilli, exempt d'azote et on place le ballon sur un bain de sable, en le tenant incliné à 45°. Après avoir chauffé légèrement jusqu'à l'apparition des premières fumées blanches indiquant que toutes les traces d'eau ont été écartées, on projette quelques centigrammes de bioxyde de manganèse pulvérisé pur, pour activer la combustion des matières organiques. Il est bon à ce moment de placer un petit entonnoir sur l'extrémité du col du ballon afin d'éviter les pertes par projection. On chauffe à une température toujours inférieure à celle de l'ébullition de l'acide sulfurique afin d'éviter la décomposition du sulfate d'ammoniaque et par suite une perte d'azote. On ajoute à quelques instants d'intervalle des petites fractions de bioxyde de manganèse jusqu'à ce que l'on obtienne un liquide parfaitement clair, limpide et incolore. Pratiquement il suffit de deux à trois projections de bioxyde pour arriver à ce résultat, ce qui demande de deux à trois heures. Dans cette manipulation toutes les matières organiques ont été détruites et l'azote se trouve transformé en ammoniaque qui s'est combiné à l'acide sulfurique de la liqueur pour donner du sulfate d'ammoniaque.

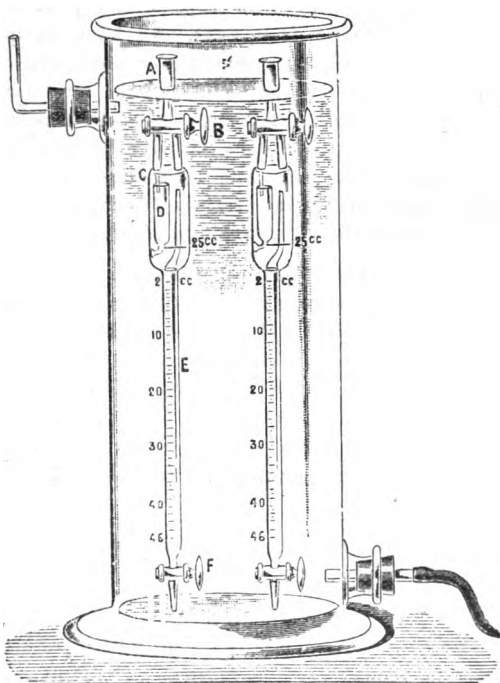
Après refroidissement complet on verse dans le ballon quelques centimètres cubes d'eau distillée, on agite et laisse refroidir.

Il s'agit maintenant de faire la deuxième opération, soit le dosage proprement dit de l'azote. Ainsi que nous le disions plus haut on effectue cette deuxième partie en décomposant le sulfate d'ammoniaque par l'hypobromite de soude; l'azote mis en liberté est recueilli dans un gazomètre rempli au préalable d'eau distillée.

Ainsi que le montre la figure ci jointe notre appareil est composé de deux cuves placées à l'intérieur l'une de l'autre et munies à la partie inférieure d'un tube gradué formant gazomètre; l'appareil est complété par un entonnoir muni d'un robinet à deux voies conduisant dans l'une ou l'autre cuve et d'un autre robinet à la partie inférieure du gazomètre. Notre appareil est placé dans une cuve à eau permettant l'immersion complète et dans laquelle on laisse circuler un courant continu d'eau de la ville permettant d'obtenir une température constante pendant la durée de l'opération. Cette température constante est indiquée par un thermomètre plongé dans la cuve à eau.

Pour cette deuxième partie de notre dosage on opère de la façon suivante:

Le robinet F étant ouvert et le robinet B étant tourné de façon à établir la communication avec la petite cuve D on verse dans l'entonnoir la solution de sulfate d'ammoniaque obtenue par la première opération; on rince une ou plusieurs fois le ballon avec quelques gouttes d'eau distillée qui sont versées ensuite dans l'entonnoir de l'appareil; avec un jet de pissette on chasse a petite quantité de liquide adhérente aux parois de l'entonnoir A.



On tourne alors le robinet B de 180° pour établir la communication avec la grande cuve C.

On verse ensuite 25 ccm d'hypobromite de sonde auxquels on a ajouté 10 ccm de lessive de soude pure à 36° Bés. dont le but est de neutraliser l'acide sulfurique de la solution de sulfate d'ammoniaque.

On remplit alors le gazomètre de l'appareil avec de l'eau distillée, en adaptant sa partie inférieure effilée (au dessous du robinet F) à un tube de caoutchouc relié à un petit réservoir contenant de l'eau distillée. Le tube de caoutchouc sera muni pour plus de facilité d'une pince de Mohr, commandant l'écoulement de l'eau. Le gazomètre étant plein d'eau jusqu'à l'extrémité du tube capillaire, on ferme le robinet F et on place l'appareil dans la cuve à eau pour prendre la température de la cuve. Au bout de 5 a 10 minutes, l'appareil et son contenu étant à la température de la cuve à eau, on observe

sur la partie capillaire du gazomètre un retrait de l'eau remplissant le gazomètre, retrait dû à la contraction par la variation de température. On remplit alors à nouveau le gazomètre. Le robinet B est alors fermé et l'on retourne l'appareil à plusieurs reprises en agitant afin de mettre en contact les solutions de sulfate d'ammoniaque et d'hypobromite de soude qui jusqu'alors se trouvaient dans les deux cuves séparées.

Cette réaction dégageant une assez grande quantité de chaleur par suite de la neutralisation brusque de l'acide sulfurique par la lessive de soude, on replace vivement l'appareil dans la cuve à eau pour le ramener à une température plus voisine de celle de la cuve. Au bout de quelques minutes on ouvre sous l'eau le robinet F du gazomètre et l'azote dégagé qui se trouve sous pression dans la cloche de l'appareil refoule une partie de l'eau du gazomètre pour occuper le même volume. Il est indispensable de laisser, comme nous l'avons dit, l'appareil dans la cuve pendant quelques minutes avant d'ouvrir le robinet F car sans cela la pression due à la dilatation de l'azote gazeux par l'élévation de température, risquerait de laisser échapper une partie de l'azote et par suite fausserait le résultat.

L'appareil est alors placé dans la cuve à eau, entièrement submergé pour amener le contenu liquide et gazeux à la température exacte de la cuve; cela demande environ une heure. Il ne reste plus qu'à faire la lecture du volume gazeux et pour cela on soulève l'appareil de façon à égaliser les niveaux d'eau dans le gazomètre et dans la cuve à eau, ce qui fait que l'azote se trouve sous la pression atmosphérique. On lit alors le volume, la température du thermomètre et enfin la pression atmosphérique à un baromètre. On fait une deuxième lecture à quelques minutes d'intervalle pour s'assurer de l'exactitude du résultat.

Tous ces chiffres étant notés on obtient le poids de l'azote dégagé suivant la formule ordinaire:

$$P = V \times \frac{1}{1 + at} \times \frac{H - F}{760} \times 1,256$$

dans laquelle V est le volume lu, a le coefficient de dilatation cubique du gaz, t la température notée, H la pression atmosphérique, F la tension maxima de la vapeur d'eau à la température t et 1,256 le poids d'un litre d'azote.

Comme on le voit, dans cette méthode rien n'est laissé à l'initiative de l'opérateur et tous les éléments de l'opération peuvent être fixés d'une façon absolue; les résultats trouvés doivent donc être exactement les mêmes lorsque plusieurs opérateurs font le dosage d'un même échantillon de cuir. Le fait de tenir compte de la température et de la pression pendant l'opération permet d'affirmer que les résultats sont les mêmes en opérant à des moments différents et dans des lieux différents.

Mieux que tous les arguments, les chiffres que nous avons trouvés et qui sont consignés dans les tableaux suivants, prouvent que notre méthode présente un intérêt particulier au point de vue de l'exactitude des résultats. Nous attirons également l'attention sur la facilité et la rapidité de l'opération.

Voici parmi les nombreux essais que nous avons faits, quelques chiffres:

CUIR No. 1.

Méthode Thuau — de Korsak					Méthode Kjeldahl	
Prise d'Echantillon du cuir	Tempé- rature	Pression mm mercure	Volume	%	Prise d'Echantillon du cuir	%
0,2886 gr	14,5°	754 mm	17,0 cem	6,85	0,5774 gr	6,90
0,2530 „	14,5°	754 „	13,5 „	6,87	0,5296 „	6,95
0,2934 „	14,5°	754 „	17,2 „	6,86	0,5747 „	6,81
0,3006 „	14,5°	758 „	17,6 „	6,85		

Ces premières expériences faites sur un même échantillon de cuir montrent la constance des résultats obtenus par notre méthode.

CUIR No. 2.

Méthode Thuau — de Korsak					Méthode Kjeldahl	
Prise d'Echantillon du cuir	Tempé- rature	Pression mm mercure	Volume	%	Prise d'Echantillon du cuir	%
0,2530 gr	15°	759 mm	11,2 cem	5,17	0,4885 gr	5,14
0,2558 „	15°	757 „	11,4 „	5,19	0,5440 „	5,21
0,2740 „	16°	759 „	12,0 „	5,18	0,5134 „	5,18
0,2656 „	15°	757 „	11,8 „	5,17		

Nous devons mettre en garde dans l'application de cette méthode contre deux causes d'erreur :

1° Celle due à la lessive de soude qui est parfois carbonatée et qui donne par suite un dégagement de gaz carbonique qui vient fausser le résultat.

2° Celle due à la mauvaise qualité de la solution d'hypobromite de soude vendue toute faite. Nous avons écarté cet inconvénient en faisant nous mêmes cette solution d'après la formule suivante :

Lessive de soude 36° Bés non carbonatée . . . 300 cem
Eau distillée 200 „
Brôme 60 gr.

Cette solution qui est faite en quelques minutes doit être refaite fréquemment car elle ne se conserve pas longtemps.

Nous devons encore insister sur ce fait que la lecture de la pression atmosphérique doit être faite sur un baromètre donnant la pression vraie et

non pas celle ramenée au niveau de la mer, comme cela existe très fréquemment sur les baromètres en usage.

Enfin pour éviter toute fuite de l'appareil, nous préconisons d'enduire les robinets avec de la lanoline, afin d'obtenir une adhérence parfaite. Les premiers essais que nous avons faits en employant la parafine nous ont en effet montré qu'il y avait parfois de légères fuites d'azote qui se manifestaient par la présence de bulles gazeuses sortant du robinet supérieur de l'appareil, au moment où l'azote étant sous pression l'appareil est entièrement immergé dans la cuve.

**Extracts from
other Journals:**

**Auszüge aus anderen
Zeitschriften:**

**Extraits
d'autres journaux:**

Die Gerbung mit Gelbholz.

(Ledertechnische Rundschau. Jahrgang 1909. No. 42.)

Als Farbstoff wird Gelbholz in der Gerberei bezw. Zurichterei schon sehr lange gebraucht. Früher wurden bekanntlich alle Farben auf Leder mittelst Abkochungen von Farbhölzern, zu welchen auch das Gelbholz gehört, hergestellt. Erst seit der Entdeckung und Verbesserung der Anilinfarben, die lebhafter, billiger und bequemer in der Handhabung sind, ist man von der Verwendung der erstgenannten in der Lederfärberei mehr und mehr abgekommen; ihrer grösseren Haltbarkeit wegen wird aber auch heute noch vereinzelt davon Gebrauch gemacht. Mit Gelbholz lassen sich sehr schöne gelbe Farbtöne herstellen, die durch sogenannte Beizen vielfach nuanciert werden können. So wird die Farbe durch Alaun, sowie durch Säuren heller, durch Alkalien dunkler gemacht. Essigsäures Kupferoxyd verwandelt die Farbe ebenso wie Kupfervitriol in ein schönes Olivengrün, Eisenvitriol liefert Braungrün und durch Zusatz von chromsaurem Kali erhält man ein lebhaftes Gelbbraun, das der Naturfarbe des lohgaren Leders ziemlich gleichkommt. Die färbende Eigenschaft verdankt das Gelbholz einem in demselben enthaltenen Farbstoff, dem Marin, ausserdem ist in demselben aber auch ein Gerbstoff, die Marin-Gerbsäure, enthalten, und diese ist es, welche die Veranlassung gab, das Gelbholz gleichzeitig auch als Gerbmateriale zu verwenden.

Die ersten diesbezüglichen Versuche datieren schon ziemlich weit zurück. Schon vor langer Zeit wurde bei der Herstellung einer besonderen Art von Riemenleder für Nahriemen, Bänderriemen, Peitschen u. s. w. Gelbholz verwendet. Die dazu bestimmten Blößen wurden in einer Brühe ausgegerbt, die aus Wasser, Alaun, Kochsalz und einer Abkochung von Gelbholz hergestellt wurde. Die Häute färbten sich in der Brühe sofort gelb, gingen stark auf und waren in wenigen Tagen durch und durch gegerbt, was an dem egal gelben Schnitt deutlich zu erkennen war. Das Leder zeigte im frischen Zustande eine schöne gelbe Farbe und liess an Geschmeidigkeit nichts zu wünschen übrig. Trotzdem hat sich das Verfahren nicht zu halten vermocht und wurde später wieder aufgegeben, da das Leder nach der Lagerung bald eine mürbe Beschaffenheit annahm und an Haltbarkeit und Reissfestigkeit den Anforderungen, die an die genannten Ledersorten gestellt werden müssen, nicht gewachsen war. Man

hatte bei der Einführung dieses Verfahrens übersehen, dass sich mineralischer und vegetabilischer Gerbstoff nur schwer mit einander verträgt und dass freie Säuren, die sich in den aus beiden Gerbmaterien zusammengesetzten Brühen stets bilden, die Festigkeit und Haltbarkeit des damit gegerbten Leders ungünstig beeinflussen.

In vorteilhafter Weise kommt die gerbende Wirkung des Gelbholzes bei einem anderen Verfahren zur Verwendung. Dieses Verfahren ist bei der Herstellung farbiger Chairleder, resp. bei der Umwandlung von Glacéleder, speziell Schmaschen und Chairleder und Chairfutterleder für Portefeuillezwecke allgemein im Gebrauch. Dasselbe besteht darin, dass man die betreffenden Glacéleder, nachdem sie auf der Fleischseite abgeschliffen oder abgeblimt sind, brochiert, d. h. auswäscht, bezw. von dem in denselben enthaltenen Alaun befreit, sie dann in einer Lösung von Gelbholz, der zur Veränderung der Farbe auch noch andere Farbstoffe (Anilinfarbstoffe) beigegeben werden, längere Zeit tritt, stampft oder walkt, sie hierauf abermals auf der Fleischseite abblimt oder abschleift, dann trocknet und schliesslich durch Stollen oder Strecken fertig macht.

Dieses Verfahren unterscheidet sich vorteilhaft von dem oben beschriebenen. Durch das vorhergehende Auswaschen des Alauns wird die nachteilige Wechselwirkung zwischen mineralischem und vegetabilischem Gerbstoff glücklich vermieden und die Nachgerbung mit Gelbholz genügt vollkommen, die ursprüngliche Geschmeidigkeit und Weichheit des Leders zu erhalten. Ausserdem genügt das an die Hautfaser fest niedergeschlagene Tonerdehydrat vollständig, dem Farbstoff als Beize zu dienen. Das auf diese Weise erhaltene Leder lässt somit nach keiner Richtung etwas zu wünschen übrig.

In neuester Zeit hat man nun auch versucht, schwerere Felle (Kalb-, Ziegenfelle u. s. w.) auf ähnliche Weise zu gerben und damit das Problem der gleichzeitigen Gerbung und Färbung zu lösen. Man gab den Fellen eine gewöhnliche Alaungerbung und gerbte sie dann in ganz starker Gelbholzextraktlösung unter Zusatz entsprechender Mengen von Anilinfarben unter Bewegung aus. Das Leder, das auf diese Weise erzielt wurde, war allerdings sehr weich und sehr zart und zeichnete sich durch eine prachtvolle, lebhafte und gleichmässige Farbe aus, es krankte aber an demselben Fehler, wie das bereits oben besprochene Leder. Das Produkt zeigte eine sehr geringe Widerstandsfähigkeit. Nun bestände ja auch hier die Möglichkeit, den Alaun vor der Behandlung mit Gelbholzextrakt auszuwaschen, allein es müsste dann, um die nötige Weichheit zu erhalten, eine sehr grosse Menge von Gelbholzextrakt verwendet werden. Dadurch wird aber das Verfahren bei dem hohen Preise des Gelbholzextraktes zu teuer.

Die einzige Möglichkeit der Gelbholzgerbung liegt nach Ansicht des Verfassers in der Anwendung derselben bei leichten Ledern, Lammfellen, Schmaschen u. s. w., die auf der Narbenseite zugerichtet werden. Hier können bei nicht zu teurer Herstellung ganz hübsche neue Effekte erzielt werden. Solche Leder lassen sich ausser zu sehr hübschem Futterleder, auch zu Einsätzen, Spielwaren, Portefeuillewaren u. s. w. verwenden.

F. G.

Verfahren zum Beizen von Häuten.

(Ledertechnische Rundschau. No. 24. Jahrgang 1910.)

Die noch heute häufig verwendeten Mistbeizen hat man durch die Anwendung von Säuren zu ersetzen versucht, die leicht lösliche Kalksalze geben. Es kommen hier in der Hauptsache Salzsäure, Essigsäure, Milchsäure und Ameisensäure in Betracht. Die praktischen Erfahrungen haben nun gelehrt, dass diejenigen mit schwachem Säurecharakter das beste Beizresultat ergeben, weil sie die Hautsubstanz am wenigsten angreifen. Am günstigsten stellt sich hier die Milchsäure, weniger günstig die Essigsäure, am wenigsten günstig die Salzsäure. Die ungünstige Wirkung der Säuren zeigt sich in einem rauen und an gewissen Stellen zusammengezogenem Narben. Diese ungünstige Wirkung der Säuren hat man dadurch zu umgehen versucht, dass man die erforderliche Säuremenge in grösseren Zwischenräumen allmählich dem Beizbade zusetzte, oder auch dass man die sauren oder neutralen Ammoniumsalze der Säuren verwendete und das überschüssige Ammoniak nötigenfalls wieder abstumpfte. Die Verfahren sind aber umständlich und nie ganz sicher. Dr. Gustav Eberle hat nun durch ein bequemes anzuwendendes Verfahren die schädliche Einwirkung der Säuren auf die Haut zu vermeiden gewusst, indem er Säuren mit kalklösender Eigenschaft in Form ihrer Anhydride, Lactone oder Lactide zur Beize verwendet. Während des Beizprozesses erfolgt eine ganz allmähliche Aufspaltung der Anhydride, Lactone oder Lactide zu freien Säuren, die sich in dem Augenblick des Freiwerdens sofort mit dem Kalk verbinden. Eine Einwirkung von freier Säure auf die Haut kann danach nur am Schluss des Beizprozesses stattfinden und zwar nur dann, wenn ein Ueberschuss des betreffenden Anhydrids bzw. Lactons oder Lactids verwendet wurde. Die Qualität der so gebeizten Leder ist eine vorzügliche. Für den genannten Zweck eignen sich von Anhydriden das Anhydrid der Essigsäure, der Propionsäure, der Buttersäure, der Milchsäure; von Lactonen das Lacton der Gammaoxybuttersäure; von Lactiden das Lactid der Milchsäure. F. G.

(Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide. V. Band, Heft 5.)

Verfahren zur Verflüssigung organischer Kolloide, wie Agar-Agar, Leim, Gelatine, Kasein, Stärke, Dextrin.

Dr. Friedrich Supf hat gefunden, dass die Salze organischer Sulfosäuren und deren Derivate, wie polysulfosaure, antimonsulfosaure, oxysulfosaure Salze usw., besonders die Salze der billigen Naphthalinsulfosäure und deren Derivate, eine verflüssigende Wirkung auf eine Anzahl organische Kolloide ausüben, so auf Agar-Agar, Leim, Gelatine, Kasein, Stärke und die Handelsdextrine, welche meist noch Stärke und stärkeähnliche Produkte enthalten. Auf dieses Verhalten der sulfosauren Salze lässt sich die Herstellung einer Reihe technisch wertvoller Produkte gründen, so besonders aus tierischem Leim eine fast farblose, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Lösung herzustellen. Die Handelsdextrine, besonders die dicken weissen Sorten, werden mit Lösung von naphthalinsulfosauren Salzen behandelt, transparenter, flüssiger, klebkräftiger, und das Hart- und Brüchigwerden der Dextrinlösung wird verhindert.

F. G.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 426.

Collegium.

17. IX. 1910.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Programme of the tenth Conference of the International Association of Leather Trades Chemists in Paris.

18th to 22nd September 1910.

Opening of Conference by the President.

Welcome to Delegates and Guests.

Award of „Seymour-Jones Prize“.

Minutes of last Conference for signing.

Treasurer's Report.

Reports of Corresponding Secretaries.

Report of Hon. Editor of Collegium.

Place of next Conference.

Election of Officers: — President, Hon. Treasurer, Hon. Secretary.

Proposed enlargement of Executive Committee.

Revision of Rules as to voting etc.

Rules as to election and Conduct of General and Sectional Commissions.

Rules as to Appointment of Referees.

Publication of Amended Statutes and Rules for Analysis.

Other business if any.

Technical Agenda.

Report of International Commission on Tannin Analysis. Prof. H. R. Procter.

Results of German Sectional Commission. Zeuthen's Method. Prof. Dr. Paessler.

Results of French Sectional Commission. A. de la Bruère.

Report on Commission on preservation of Hides and Skins. A. Seymour. Jones.

A new Method of Colour Determination. Prof. H. R. Procter.

Proposed changes in Rules of Sampling. Dr. J. G. Parker.

Proposed Appointment of Referees on Acidity determination in Liquors. Prof. H. R. Procter.

Proposed Appointment of Referees on Control of lime liquors and wetwork. J. T. Wood and Dr. J. Gordon Parker.

Proposed Appointment of Referees on the Practical testing and Detection of mixture in Extracts. Prof. Dr. E. Stiasny.

Formation and Properties of Emulsions. Prof. Dr. Meunier.

Determination of Breaking stress in Belting leather. Prof. Dr. Paessler.

New method for estimation of nitrogen in skins and leather. U. J. Thuan.

Proposed Official Method for Analysis of Leather. Messrs. Meunier, Paessler, Parker.

The estimation of sulphuric acid in leather. Dr. J. G. Parker.
Other business if any.

Dr. J. Gordon Parker,
Hon. Gen. Secr.

Meetings and Receptions.

Sunday, 18th September, at 9 p. m., at the Palais d'Orsay (Quai d'Orsay) reception of members of the Conference by the Syndical Chamber of Leather and Skins of Paris, the Syndical Chamber of Merchants of Hides and Skins, the Syndical Chamber of Curriers, Dyers and Chrome Tanners, the Syndical Chamber of Sheep-skin Dressers, and the French Section of the I. A. L. T. C. (Travelling dress.)

Monday, 19th September, at 9 a. m. precisely, in the Chemical Theatre of the Sorbonne, opening of the Conference under the Presidency of Professor Procter. Afternoon sitting at 2.30 p. m.

Tuesday, 20th September, meeting of the Conference from 9 a. m. precisely to 11.15 in the Chemical Theatre of the Sorbonne. At 11.30 a. m. leave the Sorbonne by motor car for Versailles. At 12.30 p. m. lunch offered to the members of the Association at the Trianon-Palace-Hotel at Versailles, by the President and Syndicate of the Manufacturers of Tanning and Dyeing Extracts of France. After lunch, visit to the Palace and Park of Versailles, returning by motor car to Paris at 5.30 p. m. The automobile excursion is organised by the French Section. (Morning dress.)

Wednesday, 21st September, Meetings at 9 a. m. and 2.30 p. m. in the Chemical Theatre of the Sorbonne.

Thursday 22nd September, meeting at 9 a. m. in the Chemical Theatre of the Sorbonne. At 7.30 p. m., at the Pré-Catelan (Bois de Boulogne), closing banquet of the Conference offered to foreign members of the I. A. L. T. C. by the Syndicat Général des Cuirs et Peaux de France, under the Presidency of Monsieur Haller, Member of the Institute, Professor of the Sorbonne. (Evening dress.)

The Secretary of the French Section

Urbain J. Thuau.

The President of the French Section

Louis Meunier.

Hotels.

The great Hotels of the centre of Paris are so wellknown that it is unnecessary to give a list, but the following good hotels in the vicinity of the Sorbonne or on a direct line of communication, may be recommended:

Le Grand Hotel Corneille, 5 rue Corneille. Good hotel, situated near the Sorbonne.

L'Hotel Restaurant Foyot, 33 rue de Tournon and 22 bis rue de Vaugirard. (Opposite the Senate.) Rooms from 5 to 10 frs. First class hotel near the Sorbonne.

Hotel du Bon Lafontaine, 64 rue des Saints-Pères, ten minutes walk from the Sorbonne.

Hotel Terminus Nord. 12 boulevard Denain. (Opposite the Nord station.)
Very good hotel — walk to Gare de l'Est and take the tram „Gare de l'Est Montrouge“ which passes the Sorbonne.

Grand Hotel du Pavillon, 36 rue de l'Echiquier. Very good hotel, only German spoken. — Take the tram „Gare de l'Est Montrouge“ in the boulevard de Strasbourg.

Grand Hotel de Strasbourg, opposite the Gare de l'Est. — Very good hotel at the point of departure of the tramcars „Gare de l'Est Montrouge“.

For further information apply to Mr. *U. J. Thuau*, secretary of the French Section of the I. A. L. T. C., 54 rue de Bondy, *Paris*.

Essais pour une méthode de dosage du tannin sans poudre de peau.

Tests for a method of tannin determination without using hide-powder. — Versuche mit einer Methode zur Gerbstoffbestimmung ohne Verwendung von Hautpulver.

Par ROBERTO LEPETIT.

(Communiqué à la réunion de la section Italienne à Turin.)

Les essais que je vais résumer remontent à la fin de 1906, je ne les ai pas publiés à cette époque pour ne pas apporter une note discordante à l'union de la méthode américaine avec celle que l'A. I. C. I. C. avait adopté abandonnant la cloche filtre de M. Procter selon les décisions du Congrès de Francfort en 1906. Je n'avais pas fait d'opposition à cette unification parce que la commission internationale qui l'avait élaborée assurait qu'entre la nouvelle méthode, celle actuellement officielle, et l'ancienne, les différences pour le tannin assimilable n'était guère que de 1 à 1 1/2 % en moins pour des extraits contenant environ 30—35 % de tannin. Le fait de pouvoir unifier la méthode, disons européenne, avec la méthode américaine était de telle importance que l'on pouvait passer sur ces différences, l'essentiel dans un système d'analyse aussi empirique que l'est le dosage du tannin avec de la poudre de peau est la concordance dans les résultats, car il faut renoncer à vouloir prétendre que les résultats des analyses soit au filtre, soit par agitation avec la poudre de peau préalablement chromée, chaque fois puissent donner des chiffres représentant des valeurs absolues. L'on pouvait par conséquent jusqu'à un certain point imposer, quelque imprudent que cela parût, une variation dans la teneur tannante des extraits, mais je le répète à la condition expresse que la nouvelle méthode constituât un progrès sur l'ancienne comme concordance du contenu en tannin assimilable, base de transactions commerciales dont l'importance se traduit en très gros chiffres et à condition surtout que la différence avec l'ancienne méthode ne dépassât pas les limites promises et fût constante pour les différents matériaux tannants ou les divers extraits généralement en commerce.

Je puis certifier que malheureusement la nouvelle méthode n'a pas du tout maintenu ce que l'on se promettait d'elle, l'association allemande des

fabricants d'extraits n'a pas voulu l'adopter malgré tout l'avantage qu'elle aurait eu à s'y ranger si elle avait pu se convaincre d'un progrès réel et pour ne citer que quelques chiffres, je rappelle ici certaines analyses exposées par M. Paessler dans sa relation sur les travaux de la station d'essai de Freiberg en 1909; on y trouve des différences de quatre, cinq et six pour cent entre l'ancienne et la nouvelle méthode pour certains produits tannants.

Ce sont ces divergences pénibles qui m'induisent à publier quelques essais de laboratoire, jamais repris depuis, mais qui paraissent offrir quelque intérêt en ceci qu'ils pourraient peut-être amener à remplacer la poudre de peau, source de bien des déboires, par des substances plus nettement définies tout en conservant le caractère général des méthodes actuellement en usage.

Il est connu depuis très longtemps que Carpené a préconisé dans l'analyse des vins l'acétate de plomb ammoniacal pour précipiter le tannin, titrant ensuite le filtrat par le permanganate. L'on connaît les inexactitudes des méthodes Löwenthal, Löwenthal-Neubauer¹⁾ même après les modifications de Schröder²⁾ lorsqu'elle est mise en pratique par des expérimentateurs différents, malgré les excellents résultats qu'elle donne dans les mains d'un seul, comme M. M. Procter et Hirst l'ont fait remarquer récemment³⁾ (ce que je puis confirmer par une longue pratique). Il s'agissait donc d'y appliquer la méthode gravimétrique et en général les règles élaborées par l'A. I. C. I. C. pour la manière d'opérer et c'est ce qui a servi de base à mes expériences.

La détermination des matières insolubles, du total soluble, de l'eau peuvent se faire comme d'après la méthode officielle, celle des non tannins seule a pour base l'acétate de zinc ammoniacal comme précipitant, les opérations étant les suivantes:

- 1° Préparation de la solution pour le total soluble d'après les règles générales; pour mes essais je me suis servi de papier Schleicher et Schüll No. 605 fort, au lieu de la bougie, évaporation de 50 cc.
- 2° Précipitation de la dite solution par l'acétate de zinc ammoniacal.
- 3° Filtration au papier.
- 4° Précipitation de l'excès de zinc.
- 5° Filtration et évaporation.

Préparation de l'acétate de zinc ammoniacal.

Après plusieurs essais préliminaires j'ai fixé cette préparation de la façon suivante:

20 gr d'acétate de zinc très pur Merck sont dissous dans 80 cc d'eau distillée chaude et on ajoute à cette solution 12 cc d'acétate d'ammoniaque obtenu en saturant de l'acide acétique glacial très pur (Merck) avec de l'ammoniaque pure concentrée (Merck) jusqu'à ce que le liquide donne une réaction violacée au papier de tournesol bleu et bleuâtre sur papier de tournesol rouge. L'on ajoute ensuite peu à peu à la solution d'acétate de zinc et

¹⁾ Zeitschrift f. Analyt. Chemie 1871. p. 1.

²⁾ Counciler, Bericht über die Verhandlungen zur Feststellung einer einheitlichen Methode zur Gerbstoffbestimmung. Cassel 1886.

³⁾ Collegium No. 360, 1910. The use of the Löwenthal method in the control of Tannery Liquors.

d'acétate d'ammoniaque, en agitant, 8 cc d'ammoniaque concentrée. Le liquide neutre reste clair, il marque 12° Bé, ne précipite pas par un excès léger d'ammoniaque; une goutte dans de l'eau distillée donne un précipité en se dissociant immédiatement.

L'acétate de zinc ammoniacal ainsi obtenu paraît représenter un sel double d'acétate d'ammoniaque et d'acétate de zinc; par refroidissement il fournit un léger précipité cristallin, pour l'emploi je me suis servi du filtrat limpide obtenu en filtrant à travers du papier sec.

Mode opératoire.

La solution d'extrait était préparée de façon à contenir 4 à 5 gr de tannin assimilable par litre refroidie et filtrée à travers papier 605 fort (Schleicher et Schüll) 50 cc étaient évaporés pour déterminer le total soluble.

D'autre part à 100 cc de la dite solution j'ajoutais à froid 6 cc de la solution acétique-ammoniacale de zinc, en mettant 2 cc à la fois et en agitant vigoureusement chaque fois pendant q. q. secondes, puis laissant reposer pendant cinq minutes après l'addition des derniers 2 cc. Je filtrais sur un filtre 605 fort, versant éventuellement sur le filtre les premiers cc. si le liquide n'était pas absolument limpide.

Le filtrat est incolore et limpide, il ne donne aucun trouble par l'addition d'une solution de gélatine ou de sulfate de cinchonine et contient, outre les nontannins, un excès de zinc et de l'acétate d'ammoniaque. Pour éliminer le zinc j'opérais d'abord en y faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré, mais la filtration se faisait mal, le liquide était opalescent même à travers un filtre double; j'eus alors recours à l'élimination du zinc moyennant du sulfhydrate d'ammoniaque incolore fraîchement préparé mélangeant une partie d'ammoniaque pure concentrée saturée avec H_2S avec un volume égal d'ammoniaque.

À 65 cc de liquide détannisé j'ajoutais 4 gouttes d'acide acétique, puis 1 cc $\frac{1}{2}$ de sulfhydrate d'ammoniaque, la précipitation du zinc est complète, en filtrant on obtient un filtrat clair¹⁾, 50 cc de celui-ci étaient évaporés à sec dans le vide à 102—105° C jusqu'à poids constant; on remarquera que pour être exact il eût fallu prendre 51,1 cc. La difficulté de les mesurer exactement m'a fait préférer le chiffre rond de 50 cc.

Comme l'acétate et le sulfure d'ammoniaque laissent un très petit résidu après le séchage dans le vide, il est nécessaire de faire une correction en le contrôlant. Pour cela j'ajoutais 12 cc d'acétate de zinc ammoniacal à 100 cc d'eau, filtrais et traitais 65 cc du filtrat avec 4 gouttes d'acide acétique et 1 cc $\frac{1}{2}$ de sulfhydrate d'ammoniaque, filtrais et évaporais 50 cc du filtrat contemporanément aux non tannins à l'étuve dans le vide.

Le résidu déterminé dans ces conditions, en plusieurs expériences, fut trouvé respectivement de grs. 0,0140, 0,0141, 0,0127, 0,0138 et le poids était soustrait de la pesée des non tannins.

J'ai rencontré une certaine difficulté dans ce nouveau procédé, pour obtenir un poids constant à l'étuve pour les non tannins contenant un excès

¹⁾ Après quelque temps il se colore légèrement en jaune ou jaune brun tout en ne donnant pas de réaction de tannins.

	Extrait de Châtaignier décoloré Spécial sol. 14 gr p. litre		Extrait de Châtaignier brut 14 gr p. litre			Extrait „Mimosa D“ 14 gr p. litre		Extrait de Sumac 15 gr p. litre			Extrait de Quebracho pur 14 gr p. litre		Extrait de Mangrove purif. 14 gr p. litre
	I	II	I	II	III	I	II	I	II	III	I	II	I
Pesée de non tannins . .	0,0732	0,0730	0,0600	0,0626	0,0631	0,1030	0,1016	0,1140	0,1150	0,1145	0,0266	0,0274	0,0675
Résidu à déduire	0,0140	0,0140	0,0141	0,0141	0,0141	0,0140	0,0140	0,0140	0,0140	0,0140	0,0135	0,0140	0,0138
Différence Non Tannins .	0,0592	0,0590	0,0459	0,0485	0,0491	0,0890	0,0876	0,1000	0,1010	0,1005	0,0131	0,0134	0,0537
Pour Cent	8,46	8,43	6,56	6,93	7,00	11,81	11,95	14,30	14,43	14,36	1,87	1,91	7,67
Non tannins avec poudre de peau lég. chromée et cloche	7,62	—	5,33	—	—	10,52	10,81	13,8	—	—	2,06	—	—

d'acétate et de sulfure ammoniacal. Il se forme bientôt sur le liquide une pellicule qui entrave l'évaporation, l'on sait d'ailleurs que ce fait a aussi lieu avec certains extraits et parfois des divergences dans les non tannins sont certainement à attribuer à une dessiccation insuffisante.

En chauffant à 95—100° C à une pression d'environ 240 mm on obtient un poids constant après 20 à 30 heures, en chauffant à 105—110 C avec le même vide on atteint un poids constant après 10 à 12 heures. L'on peut donc opérer sans inconvénients pratiques en mettant le soir les capsules dans l'étuve et en pesant le matin suivant. Je ne crois pas qu'un chauffage à 105—110° C puisse donner lieu à une altération des non tannins, en effet un contrôle du total soluble fait en séchant à 95—100° C et à 105—110° C a fourni les mêmes résultats. Il faut donc admettre qu'il n'y a pas de perte de substances volatiles dans les non tannants d'autant plus que ceux-ci doivent être en général moins sensibles à la chaleur que les tannins proprement dits. Il est en tous cas nécessaire de chauffer suffisamment à plus de 105° pour éliminer pratiquement du residu l'excès de sels ammoniacaux.

Il est possible qu'en employant un formiate double de zinc et ammoniac au lieu d'acétate et en ajoutant un peu d'alcool pur au liquide à évaporer, l'on arrive à abréger sensiblement la durée de l'évaporation ou à abaisser sans inconvénients la température.

Je donne ci dessous dans un tableau les résultats de quelques déterminations faites selon la nouvelle méthode, mis en regards de ceux obtenues en détannant les solutions avec poudre de peau légèrement chromée et filtrant à la cloche.

L'on voit qu'il y a une concordance assez satisfaisante entre les résultats de groupes de 2 ou 3 déterminations et que les chiffres des non tannins sont généralement supérieurs à ceux trouvés par la méthode du filtre et poudre de peau Freiberg légèrement chromée, s'approchant par conséquent davantage de la méthode par agitation actuellement officielle.

Je n'ai aucune prétention d'être sur la trace d'une méthode de détermination de tannin offrant de réels avantages sur celles actuellement en usage, il me semble toutefois que la suppression de la poudre de peau serait un progrès, n'ayant pas le temps de poursuivre cette étude, j'en donne les résultats incomplets tels qu'ils sont. Je remercie ici M. le Dr. Carta Satta qui m'a secondé dans ces recherches.

Künstlich gefärbte Gerbstoffextrakte.

Artificially dyed tanning extracts. — Extraits tannants colorés artificiellement.

Aus dem Chem. Laboratorium der Lederfabrik Franz Rieckh Söhne, Graz.

Von Ing.-Chem. GEORG GRASSER.

Bei der Redaktion eingelaufen am 5. IX. 1910.

Bei der Ueberprüfung eingesandter Muster von Gerbstoffextrakten fiel mir bei einem derselben der gelbliche Stich verdünnter Lösungen auf, was mich veranlasste, den Extrakt auf Zusatz von Anilinfarbe zu prüfen. Der Erfolg war positiv. Schon das Auftropfen des Extraktes auf nasses Filtrier-

papier gab eigentümlich hellgefärbte Zonen, die ich bei anderen Extrakten nicht in so auffälliger Weise konstatieren konnte.

Um nun einen Zusatz von Farbe ermitteln zu können, stellte ich mir vorerst einen mit Auramin gefärbten Kastanienextrakt derart her, dass ich 0,05 gr Auramin in 5 gr Wasser zur Lösung brachte und 95 gr Extrakt zufügte und somit einen $\frac{1}{2}\%$ starken Zusatz von Farbe der Probe gegeben hatte. Aus diesem Gemisch suchte ich nun den Farbstoff zu isolieren und nachzuweisen, wozu ich folgenden Weg einschlug:

5 ccm des Extraktes versetzte ich mit ca. 2 ccm verdünnter Natronlauge (1:10), schüttelte durch und fügte ca. 5 ccm Benzol zu und schüttelte abermals etwa eine halbe Minute lang. Nun liess ich die beiden Schichten sich trennen und goss die über dem Extrakt befindliche Benzollösung, die kaum gefärbt war, vorsichtig durch ein trockenes Filter. Es zeigten sich nach Ablauf der Flüssigkeit intensiv gelbe Randzonen auf dem Filtrierpapier, während das Filtrat nur einen kaum merklichen Stich ins Gelbliche hatte. Ich gab zum Filtrat ca. 1 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:20) und schüttelte kräftig durch. Nach erfolgter Trennung der beiden Flüssigkeiten zeigte die Schwefelsäure eine schwach gelbliche Färbung, wogegen das Benzol absolut farblos erschien. Durch Hinzufügen eines ccm konz. Essigsäure und kräftiges Durchschütteln erhielt ich nach der Trennung der beiden Flüssigkeiten eine schön gelb gefärbte Säurelösung, die beim Verdampfen eine intensiv gelb gefärbte Zone hinterliess; somit war die Gegenwart eines gelben Farbstoffes erwiesen.

Dieselbe Behandlung liess ich nun der fraglichen Extraktprobe zukommen und konnte dasselbe Resultat im verstärkten Masse konstatieren. Dagegen zeigten von mir selbst hergestellte Extrakte ohne Auraminzusatz, wie eine Anzahl anderer Fabrikate, keinerlei Reaktion und es liess sich daher mit voller Bestimmtheit auf die künstliche Färbung der Probe schliessen.

Obgleich das basische Auramin trotz seiner fallenden Eigenschaft auf Gerbstoffe der geeignetste Farbstoff für Extraktfärbung zu sein scheint, versuchte ich trotzdem noch einige andere gelbe Farbstoffe auf ihre Färbekraft für genannte Zwecke. Pikrinsäure zeigte diese bedeutend weniger, auch gab der damit versetzte Extrakt, auf Filtrierpapier gebracht, schwächere gelbe Zonen. Die Extraktion der Pikrinsäure konnte dagegen ohne weiteres mit Benzol aus dem Extrakt erwirkt werden, doch durfte keine Natronlauge zugesetzt werden, da das hierdurch gebildete pikrinsaure Natron in Benzol nicht löslich ist. Durch letzteres Verhalten konnte ihre Unterscheidung von Auramin erfolgen. Auch das Hervorrufen der gelben Färbung der Benzollösung mit Schwefelsäure und Essigsäure hatte keinen Erfolg.

Ich versuchte noch Alizarinengelb, Anthracengelb, Beizengelb, Janusgelb, Naphtholgelb, Echtgelb, Azoflavin und Diamantgelb zur Färbung von Extrakten, hatte aber mit diesen bedeutend schlechteren oder gar keinen Färbeerfolg. Da diese daher kaum für genannte Zwecke Verwendung finden dürften, nahm ich auch von einer Isolierung derselben aus den Extrakten und dem qualitativen Nachweis dieser Farbstoffe Abstand.

Hiernach halte ich eine Prüfung von Extrakten auf künstliche Färbung nach gegebenem Verfahren für ausreichend, um darzutun, ob diese überhaupt gefärbt sind und ob im bejahenden Fall eine Auraminfärbung anzusprechen ist.

No. 427.

Collegium.

24. IX. 1910.

Bestimmung freier Säure im Chromleder.

Estimation of free acid in chrome leather. — Dosage d'acide libre dans le cuir au chrome.

Aus dem Chem. Laboratorium der Lederfabrik Franz Rieckh Söhne, Graz.

Von Ing.-Chem. GEORG GRASSER.

Bei der Redaktion eingelaufen am 5. IX. 1910.

Die Chromgerbung stellt dem Chemiker häufig die Aufgabe, den Säuregehalt des Chromleders zu bestimmen. Dieses ist nicht nur für die aus den Bädern kommenden grünen Leder wichtig zu wissen, um ein geeignet starkes alkalisches Bad zum Entsäuern herzustellen, sondern spielt auch für die entsäuerten Leder eine nicht zu unterschätzende Rolle, besonders dann, wenn diese zum Buntfärben verarbeitet werden sollen. Selbst der qualitative Nachweis einer etwa vorhandenen Säure durch Hineinpressen eines Reagenspapiers in einen frisch hergestellten Spalt der Lederprobe ist nicht immer ohne weiteres erbracht, da die Säure ziemlich fest an die Faser des Leders gebunden ist.

Ich arbeitete deshalb nachfolgende, für die Praxis hinreichend genaue und schnelle Methode der Säurebestimmung aus, die quantitative Zahlen liefert und natürlich auch einen Ueberschuss von Alkali in dem entsäuerten Leder anzeigt.

20—30 g möglichst fein zerschnittenes Chromleder, eventuell die den Abfall bildenden Falzspähne, werden mit wenig destilliertem Wasser in einem Erlenmeyer-Kolben von ca. 250 ccm Fassungsraum zu einem dicken Brei verrührt und 30—40 ccm Normal-Salz- oder Schwefelsäure zugefügt. Man verbindet den Kolben mit einem Rückflusskühler und erwärmt am Wasserbad oder besser vorsichtig über freier Flamme solange, bis eine vollständige Auflösung der Lederteilchen erfolgt ist, was in $\frac{1}{2}$ bis einer Stunde erreicht ist. Hierauf spült man die etwa dem Kühler anhaftenden Säuremengen mittelst destillierten Wassers in den Kolben, lässt das Ganze abkühlen, setzt einige Tropfen Methylorange und die dem angewandten Quantum Säure äquivalente Menge Normal-Lauge zu. Ist im Leder freie Säure vorhanden gewesen, so reagiert die Lösung noch sauer und man gibt nun tropfenweise Lauge solange zu, bis die Flüssigkeit eine deutlich gelbe Färbung angenommen hat. Sollte das Auge diesen übrigens deutlichen Umschlag von rot in grünlichgelb (durch anwesende grüne Chromsalze bedingt) nicht genau erkennen, so hilft man sich am Schlusse durch Tüpfelprobe auf Lackmus.

Die Differenz der verbrauchten ccm Normallösungen lässt den Gehalt an freier Säure berechnen.

Durch das Aufschliessen des Chromleders in Gegenwart von Säure wird alle etwa vorhandene Chromsäure und deren Salze zu Chromsalzen reduziert, hingegen die im Leder hauptsächlich vorhandenen unlöslichen Chromsalze durch

die Säure in lösliche Salze übergeführt. Die einheitliche Lösung von Chromsulfat resp. Chromchlorid kann daher zur Bestimmung des Gesamtchroms dienen; da jedoch die Gegenwart organischer Substanz eine Fällung von Chromoxydhydrat verhindert, dürfte eine massanalytische Bestimmung zu einem Resultat führen, deren Durchführung ich in Kürze mitteilen werde.

Règles d'échantillonnage pour les extraits liquides.

Rules of sampling for liquid extracts. — Vorschriften für das Musterziehen bei flüssigen Extrakten.

Par R. LEPETIT.

Reçu par la rédaction le 11. IX. 1910.

Il arrive fréquemment, trop fréquemment lorsque un fabricant d'extrait se trouve en présence d'un désaccord entre les résultats des analyses de deux ou plusieurs chimistes pour une livraison à propos de laquelle il y a réclamation pour insuffisance de tannin de la part d'un client, que la réponse de la station d'analyse ou du laboratoire qui a trouvé le chiffre faible de tannin est simplement: „Nous ne pouvons rien à la différence en moins pour laquelle vous émettez des doutes sur l'exactitude de notre analyse, cette différence doit être due, (oubien est certainement due,) à une prise d'échantillon mal pratiquée“, ou à des phrases plus ou moins analogues. Une correspondance avec le laboratoire s'engage, qui n'aboutit généralement à rien de positif pour un motif ou pour un autre et le fabricant de bonne foi qui a prélevé ses échantillons de q. q. grandes cuves après avoir soigneusement agité et mélangé le contenu, d'ailleurs fabriqué scrupuleusement avec les mêmes matières premières en contrôlant les opérations finies au fur et à mesure de la fabrication, ne peut démontrer au client que la teneur en tannin de l'extrait mis en fûts est la même que celle qu'il croit pouvoir garantir, p. ex de l'échantillon tiré des cuves. Le fait se répète assez souvent de même que l'on a constaté plus d'une fois des différences assez sensibles dans les résultats d'analyses faites sur des échantillons provenant d'une seule et même bouteille, dûment secouée et dont le contenu avait été mis en flacons et scellé avec toutes les précautions voulues.

Il y a donc dans les transactions commerciales avec les produits tannants non seulement des discordances et des difficultés à cause des analyses, mais à cause des prises d'échantillons et cette dernière opération pouvant s'exécuter assez simplement, il est de toute importance que le prochain congrès veuille bien s'en occuper assez à fond pour fixer définitivement des règles qui permettent d'éliminer au moins un côté d'incertain en ce que le commerce des extraits a d'aléatoire dans la détermination du tannin, tout en conciliant la façon de prendre les échantillons avec les exigences de la pratique. Quelques auteurs ont trouvé dans une seule et même cuve ou dans un fût des différences notables, jusqu'à 2% de tannin (Parker) à différentes profondeurs, je n'ai pu constater le fait dans le mesure dont il a été signalé, mais quoi qu'il en soit il est évident que l'on doit mélanger consciencieusement le contenu.

Les règles de prise d'échantillons formulées par l'A. I. C. I. C. à Londres en 1897 et confirmées à Leeds en 1902, prescrivent de prendre au moins 5 pour

cent des fûts d'un lot, d'ôter un fond de chacun et de mélanger soigneusement le contenu en ayant soin surtout de faire tomber le dépôt qui se trouverait sur les parois et de remuer le fond pour avoir une masse homogène, de bien mélanger ensuite les diverses portions prélevées. L'opération doit être faite en présence d'une personne respectable.

Cette manière d'opérer est aussi suivie en Allemagne paraît-il d'après des informations récentes.

Malgré ces règles qui paraissent garantir une prise d'échantillon soignée nous avons les inconvénients que j'ai signalé plus haut et qu'il s'agirait d'éliminer. La proportion de 5% requise d'après les décisions de l'A. I. C. I. C. me paraît un peu faible surtout s'il s'agit de petites parties de 20 ou 50 fûts par exemple, et d'autre part l'obligation d'ôter un fond à un fût pour en bien mélanger le contenu me semble peu pratique, longue et capable de produire des coulages, soit pendant l'opération soit après que les fûts ont été refermés, coulages entraînant des pertes non indifférentes, tout en mettant les fûts en mauvais état et incapables de continuer utilement un long voyage.

Comme il est nécessaire de prendre sur de petites parties relativement plus d'échantillons que sur des grandes, je proposerais afin que le nombre d'échantillons diminue proportionnellement avec l'augmentation du nombre de fûts, de prendre l'échantillon d'un nombre de fûts égal à la racine carrée moins un du nombre de fûts de la partie, cela constituerait un pourcentage décroissant d'échantillons tout en constituant une prise d'essai offrant plus de garantie de bonne moyenne que le chiffre trop exigü de 5%. On aurait la relation suivante entre la règle de l'A. I. C. I. C. et la nouvelle proposition.

Parties de	Echantillons à prélever	
	Selon l'A. I. C. I. C.	Selon la nouvelle proposition
20 fûts	1	3
50 „	2—3	6
100 „	5	9
200 „	10	13
300 „	15	16
400 „	20	19
500 „	25	22

Quant à la manière de prélever l'échantillon en vue des inconvénients graves qu'offre en pratique la prescription de l'A. I. C. I. C., je proposerais qu'on roulât les fûts sur un parcours de 20 mètres environ, qu'on les relevât droits une ou deux minutes sur un fond et ensuite sur l'autre, qu'on ôtât le bouchon et retirât 2 seaux d'environ 18 litres d'extraît et qu'on agitât ensuite vigoureusement le fût, qu'on y reversât le contenu des seaux et agitât encore un peu avant de prendre l'échantillon.

Un fût pétrolier moyen a environ 62 cm de diamètre intérieur maximum et le liquide y a une profondeur de 58—60 cm, en retirant 1 seau d'extraît (18 kg) le niveau s'abaisse à 51, en retirant 2 seaux à environ 46 cm. On peut ainsi secouer le fût en provoquant une agitation et un mélange avec le dépôt, s'il

y en a, bien plus parfaite qu'en remuant avec un bâton dans un fût presque plein jusqu'au bord comme lorsque l'on doit opérer selon l'A. I. C. I. C. et toute l'opération peut se faire en 6 ou 7 fois moins de temps sans perte d'extrait laissant les fûts en bon état.

Sans insister d'ailleurs sur mes propositions, je tiens seulement à rappeler l'attention sur l'importance de la prise d'échantillons et j'espère que le congrès prochain la discutera à fond en tenant compte de considérations d'ordre pratique.

The Bacteriology of the Leather Industry.¹⁾

Die Bakteriologie

der Leder-Industrie. — La bactériologie de l'industrie du cuir.

By J. T. WOOD.

ὅς δ' σπελγεις ὁδὸν ζωοποιεῖται, ἐὰν μὴ ἀποθάνῃ.

Perhaps the earliest paper dealing with the part played by bacteria in the leather industry in a scientific and practical manner was that of Eitner entitled „Antiseptics in the Tannery“ (der Gerber, 1889) in which he deals with it from the point of view of the prevention of injurious fermentations. In 1894 I published a general paper entitled „Fermentation in the Leather Industry“ setting forth what I knew of the subject up to that time, and indicating some of the problems which were awaiting solution.

Since that date much important work has been done, especially in the bacteriology of tan liquors by Andreasch, 1897, of drenches by Wood and Willcox, and of bates by Becker and Wood, and quite recently my friend, Dr. George Abt, has published a general paper on the part played by bacteria in the putrefaction of skin and in the bates.²⁾

Since putrefaction is the most obvious danger to the war skin it is necessary to say a few words about it. Nearly all bacteria can be cultivated on nitrogenous organic matter (the nutrient gelatine of the bacteriologist has become an article of commerce) so that there is scarcely any species of bacteria which cannot take some part in the putrefaction of skin. In an article on „Recent advances in the bacteriology of putrefaction“³⁾ I have given a short account of the researches of Tissier and Martelly on the putrefaction of meat, and it is probable that the putrefaction of skin follows much the same course. Abt (loc. cit.) gives the following table resuming the action of putrefactive bacteria.

Aerobic.	Mixed	Proteolytic: <i>Micrococcus flavus liquefaciens</i> , <i>Proteus vulgaris</i> , White staphylococcus.
		Peptolytic: <i>B. coli</i> , <i>B. filiformis</i> , <i>Streptococcus pyogenes</i> , <i>Diplococcus griseus</i> .
	Simple	Proteolytic: <i>B. subtilis</i> , <i>B. mesentericus</i> .
		Peptolytic: <i>Proteus Zenkeri</i> .

¹⁾ Reprint, kindly sent by the author, from the Journal of the Society of Chemical Industry, June, 15, 1910, No. 11, Vol. XXIX.

²⁾ (Le rôle des microbes dans la putrefaction des peaux en poils et en tripe dans sel confits.) — Bull. Syndicat Gen. Cuir et Peaux, Nov. 10, 1908, 418.

³⁾ Jour. Soc. Chem. Ind. 1908, 109, see also Collegium 1906, pg. 229.

Anaerobic.	Mixed	<ul style="list-style-type: none"> Proteolytic: <i>B. perfringens</i>, <i>B. bifermentans sporogenes</i>. Peptolytic: <i>B. bifidus</i>, <i>B. Lactopropylbutyricus non-liquefaciens</i> (Tissier).
	Simple	<ul style="list-style-type: none"> Proteolytic: <i>B. putrificus</i>, <i>B. putidus gracilis</i>. Peptolytic: <i>Diplococcus magnus anaerobius</i>, <i>B. faecalis alkaligenes</i>.

The simple ferments are those which are capable of fermenting nitrogenous matter only, the mixed ferments are able, not only to ferment nitrogenous bodies, or proteids, but also to act upon carbohydrates, such as sugars and starches, from which they produce organic acids.

The proteolytic bacteria which begin the action are those capable of liquefying, and afterwards decomposing the natural albumins. The peptolytic bacteria are those which are only able to attack the soluble products of the decomposition brought about by the former, so that it is clear the peptolytic organisms remain without action on a sound skin, but will be able to complete the attack begun by proteolytic organisms.

In a normal putrefaction the different groups of bacteria follow one another in regular order. At the beginning we find mixed aerobic organisms; first proteolytic, then peptolytic, they produce acids, principally amino-acids of the type of leucin, which are soon decomposed with production of amines and ammonia, so that the acidity is gradually neutralised. At the same time, the aerobic bacteria have used up all the oxygen of the material, and prepared the way for the mixed anaerobic bacteria. At this stage the putrefaction becomes rapid, and the production of ammonia is sufficient to render the mass alkaline. The simple anaerobic organisms now appear, *B. putrificus*, *B. putidus gracilis*, and *diplococcus magnus*. The complete cycle may take several weeks.

The most important putrefactive organisms are probably *B. putrificus* and *B. putidus gracilis*, which are anaerobic, and can only live in an alkaline medium.

It may be noted that the skins in their fresh state contain all the bacteria which develop later, and which cause putrefaction, but the putrefaction only begins when all the conditions are favourable. There is no doubt that the first stage—the solubilisation and peptonisation of the nitrogenous matter—is the most difficult, but once this has begun the fermentation soon reaches the stage at which ammonia is evolved. We see, therefore, that to preserve the skins it is necessary to prevent the presence of dissolved albuminous matter. The simplest method is that of drying the skins, and if this is properly done, it is quite effective in preventing bacterial decomposition, and in order to prevent the attacks of higher organisms such as mites, insects, and worms, the dry skins are strewn with naphthalene before being packed into bales. The other usual method of preserving skins is by means of salt. This also prevents the development of bacteria by dehydrating the fibre of the skin. There are some bacteria able to grow in the presence of salt, one species of which produces a colouring matter which it is impossible to remove from the skin, and which is one of the causes of the defect known as salt stains.

The study of this defect, so far as I know, has not been made, and I might suggest this as an interesting and useful research. (Lantern slide.)

There are very few poisons that actually kill bacteria, and at the same time are without action on skin. Corrosive sublimate, chlorine, and bromine, will kill them, but in practice the use of such substances is not possible, or even necessary, if due attention is given to the working. The use of a solution of arsenic in caustic soda has been tried, but has not been entirely successful in practice, owing to the fact that the main action is due to the soda; the arsenic has practically no detrimental action on the bacteria. Trotman found that *Bacillus subtilis* is not killed by arsenic solutions of the strength recommended. In some cases it actually continued to develop in the solution. Formaldehyde is a powerful and effective antiseptic but it has a tanning action on the skin which prohibits its use as a preservative. Since formic acid has become a cheap commercial product a good deal of attention is being paid to its use as a preservative for skins and Mr. Seymour-Jones has described its use in the pickling process.

At the present time the I. A. L. T. C. have formed a Committee under the presidency of Mr. Seymour-Jones, to deal with the preservation and curing of raw hides and skins with the object of reporting upon and standardising various methods in use.

The chapter on antiseptics and disinfectants in Procter's „Principles of Leather Manufacture“ is very complete as a reference to this subject.

I cannot leave the bacteriology of raw skins without saying something of anthrax, which is sometimes conveyed by bacteria contained in the skins and hair. This was one of the earliest diseases which was proved to be due to a specific organism (*Bacillus anthracis*, Davaine 1863) growing in the blood of the animal infected, and capable of being cultivated on nutrient media outside the animal's body, such a culture inoculated into the blood of a healthy animal was found to produce the disease in all its virulence, and the bacteria were again found in the blood.

The anthrax bacillus is in the form of short rods very like *B. subtilis*, but as its characteristics may be found in any book on bacteriology, I shall not describe it further than to say that the chief reason it is so dangerous is its capability of forming very resistant spores, which remain capable of developing after years when again placed in favourable conditions. These spores are found in the dirt and dust of wool, horse hair, and hides of animals which have died of the disease. In this country anthrax among animals is rare, but in Russia, China, India, and many parts of the world the disease is common, and infected material is often shipped to British ports. Wet salted hides and greasy wools are free from dust, and little risk is incurred in handling them. The disease is communicated to man sometimes by breathing or swallowing the dust, but more usually by the poison lodging in some point where the skin is broken, such as a fresh scratch, or cut, or a scratched pimple, or even chapped hands.

Dr. B. A. Whitelegge, of the Home Office, from whom I have taken the above remarks, has prepared statistics of cases of anthrax caused by various

industries, from which I have abstracted the following table for the five years, 1902—1906 :—

Industries	Cases	Deaths
Wool sorting	15= 5.7%	4= 5.6%
Wool combing	87=33.5%	24=34.0%
Handling horse hair	46=17.5%	12=17.0%
Handling of hides, tanning, fellmongering	77=29.5%	20=28.2%
Other industries	36=13.8%	11=15.2%
Total	261=100%	71=27% of total cases.

It will be seen that the most dangerous cases are those occurring in wool combing, where there were 24 deaths in 87 cases. The next most dangerous occupations are handling of hides, tanning, and fellmongering, where there were 77 cases and 20 deaths. It would seem from these figures that the breathing in of infected dust is more fatal than inoculation from a scratch.

In connection with this disease, Dr. Turnbull, of Liverpool, tells me that the gloves which are worn by the men handling hides are liable to become a source of infection if not disinfected or sterilized regularly, as the sweat from the hands causes them to become dirty and form a nidus for various kinds of organisms.

The Committee of the I. A. L. T. C. for the preservation and disinfection of hides and skins which I have previously mentioned has also this part of the subject under consideration, and Dr. C. Ponder, of Cambridge, has been appointed by the Leather Sellers Technical College to investigate anthrax. It may be of interest to mention that the anthrax cultures now being used by Dr. Jouan at the Pasteur Institute, are descended from the original culture isolated by Pasteur himself thirty years ago.

The soaks.

The first process through which the raw skins go on reaching the tanner is the simple steeping or washing in water, known as the soaks. In the case of fresh skins coming from the markets a short immersion in cold, running water is sufficient to get rid of blood and dirt, and the skins have not time to undergo any putrefaction. In the treatment of salted skins the water quickly dissolves out the salt, and if mechanical means (paddle or drum) are used, there is little or no danger. It is in the soaking of skins previously dried, which takes several days, that the danger of putrefaction arises. At one time the deliberate use of putrid soaks was in operation, but in the modern methods, where no chemicals are used, one fresh water is given to each pack of skins. Even in this case, considerable putrefaction (by putrefaction I do not mean actual damaged grain, but include simple solution of skin substance under this head), and consequent loss of skin substance, takes place where the soaking occupies seven days or more. The bacteria of the

soaks are numerous and varied, and even at a temperature of 5° C. a single loop from a comparatively fresh soak will develop so many colonies of liquefying bacteria in a gelatine plate as to quickly liquify the whole plate. A rise in temperature of a few degrees is sufficient to double the number of organisms; it is, therefore, imperative to keep the temperature of the soaks as low as possible; it should not exceed 10° C. So far as I know, the bacteria in the soaks have not been specially investigated except by Andreasch, who found the following species:—

Bacillus fluorescens liquefaciens (Flügge), *B. megaterium* (de Bary), *B. subtilis*, *B. mesentericus vulgatus*, *B. mesentericus fuscus*, *B. mycoides* (Flügge), *B. liquidus* (Frankland), *B. gasoformans* (Eisenberg), *White bacillus* (Maschek), *Proteus vulgaris*, *Proteus mirabilis*, *Bacillus butyricus* (Hueppe), *Withe streptococcus* (Maschek), *Worm shaped streptococcus* (Maschek), *Grey coccus* (Maschek). All these may be classed as putrefactive organisms, and some of them act energetically on the hide substance. The slide shows a typical plate culture on gelatine of a soak used for softening dry sheep skins, in which no chemicals have been used. The development of the colonies has had to be stopped by the application of formalin vapour before many of the species have had time to develop, otherwise the whole plate would have been liquified. From what has been said, it will be seen that the most suitable mode of preserving skins, by which the least risk will be run in subsequent operations, is the salting process, or some modification of it. We have seen that the species of bacteria developing in the soak are mostly putrefactive, and, therefore, injurious bacteria, and I do not think that any useful purpose to the tanner would be served by a research as to the nature of the organisms developing. The line to be followed here is to work out the best method which will prevent the development of bacteria in this part of the work, that is, the soaking should be carried out, as far as possible, under antiseptic conditions.¹⁾

Depilating and Liming.

After soaking the hair or wool must be removed from the skins. This is usually done in the case of hides by immersion in lime water, or milk of lime, until the hair slips, and although lime is an antiseptic, we shall see that even in this process bacteria play an important part. I shall pass over the depilating of skins with sulphides, and sulphur compounds, which loosen the hair by dissolving the epidermal tissue, because in this case bacteria take no part.

¹⁾ The use of various substances in the soaks to prevent putrefaction has been tried. The best of these is a solution of caustic soda, one part per thousand, or of sodium sulphide 1% to 3 parts per thousand. Forty-eight hours in either of these solutions is sufficient to soften most dried skins, while putrefaction is almost entirely prevented, and the soaking may be conducted without danger at temperatures up to 18° C. (Vide Procter, *Principles of Leather Manufacture*, p. 114.)

(To be continued.)

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 428.

Collegium.

1. X. 1910.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

X. Konferenz

des I. V. L. I. C. in Paris vom 18. bis 22. September 1910
im Hörsaal für Chemie der Sorbonne.

Vorbericht.

Es wurden 6 Sitzungen gehalten: am 19. und 21. September, vormittags 9 Uhr und nachmittags 2 $\frac{1}{2}$ Uhr, am 20. und 22. September, vormittags 9 Uhr. Prof. Procter führte den Vorsitz.

Aus den geschäftlichen Verhandlungen ist hervorzuheben:

Der Seymour-Jones-Preis mit Medaille ist Herrn Dr. W. Fahrion für seine Arbeit „Zur Theorie der Gerbung“ zuerkannt worden.

Die Kasse weist nach dem Berichte des Schatzmeisters Herrn Prof. Meunier einen Bestand von Mk. 11300. — auf. Dem Schatzmeister wurde nach Prüfung der Abrechnung durch die Herren Prévot und Stettner Entlastung erteilt.

Nach einer Mitteilung des Ehrenredakteurs Schorlemmer sind mit Herrn Dreyfuss über Umfang und Erscheinungsweise des „Collegiums“ bestimmte, für den Verein günstige Abmachungen getroffen worden. Dem Redakteur wird künftig zur Erleichterung seiner Arbeit und zur Verringerung seiner Verantwortung aus dem Exekutiv-Komitee ein Beirat zur Seite gestellt.

Als Ort der nächsten Konferenz 1912 wurde London bestimmt.

Zum Präsidenten vom 1. Januar 1911 ab wurde Dr. J. G. Parker gewählt, zum Ehrensekretär anstelle Dr. Parker's Prof. Dr. E. Stiasny.

Bezüglich des Exekutiv-Komitees wurde beschlossen: „Das Exekutiv-Komitee besteht aus 6 ordentlichen Mitgliedern: dem Präsidenten, den beiden Vizepräsidenten, dem Ehrensekretär, dem Schatzmeister und dem Ehrenredakteur. Ausserdem hat jede Sektion mit wenigstens 10 Mitgliedern das Recht, einen Vertreter als beratendes Mitglied in das Exekutiv-Komitee zu wählen. Keine Sektion darf indessen durch mehr als 3 Mitglieder im Exekutiv-Komitee vertreten sein. Die 10 Mitglieder einer Sektion dürfen ordentliche oder ausserordentliche sein, der gewählte Vertreter muss aber zu den ordentlichen Mitgliedern gehören“.

Dem Exekutiv-Komitee wurde eine Anregung des Herrn Godfrind, den Verein in zwei Abteilungen — eine für Analysenfragen und eine für Lederfragen — zu zerlegen, zur Begutachtung überwiesen.

Weiter wurde ein Antrag Dr. Parkers angenommen, dass Protokolle und Berichte von in den einzelnen Sektionen bestehenden Kommissionen nur

veröffentlicht werden dürfen, wenn der Wortlaut von der Sektion festgestellt und gebilligt worden ist oder wenigstens dem Präsidenten der betreffenden Sektion zur Kenntnisnahme vorgelegen hat.

Die aus den Herren Appellius, Prof. Dr. Haenlein und Dr. Sluyter bestehende Kommission zur Redigierung der Satzungen und Zusammenstellung aller in Bezug auf die offizielle Gerbstoffanalyse getroffenen Bestimmungen hat ihre Arbeit abgeschlossen. Die Herren Dr. Parker, Dr. Stiasny und Thuau wurden beauftragt, diesen Zusammenstellungen bis Ende 1910 in den drei Sprachen eine genaue Form zu geben und sie dann zu veröffentlichen.

Herrn Dreyfuss und der Leather Sellers' Company in London wurde für ihre Förderung des Vereins und der chemischen Wissenschaft Dankschreiben zu senden beschlossen.

Aus den technischen Verhandlungen ist als Wichtigstes das Folgende mitzuteilen:

Es erstatteten Bericht Prof. Procter über die Arbeiten der Internationalen Kommission für Gerbstoffanalyse, Prof. Pässler über die Ergebnisse der Analysenkommission der deutschen, de la Bruère der französischen Sektion.

Es wurde beschlossen, die bisherige Internationale Analysenkommission bestehen zu lassen und ihr als neue Aufgabe die eingehende Prüfung der Zeuthenschen Methode mit zu übertragen. Den Vorsitz wird unter der Voraussetzung fleissiger Mitarbeit der Mitglieder Prof. Procter weiterführen.

Bei der Einzelberatung der offiziellen Methode der Gerbstoffanalyse wurden in § 7, Absatz 4 die Worte „in einem leinenen Tuche“ gestrichen. Zu § 6 wurde beschlossen: „Alle Lösungen müssen mindestens einmal filtriert werden; diejenigen, welche nicht klar sind, müssen filtriert werden bis zur Klarheit“. Das Wort „wollig“ in § 7 wurde durch „faserig“ ersetzt. Weiter wurde bestimmt, dass das Hautpulver von den Fabrikanten mit bis zu 14% Feuchtigkeit soll geliefert werden dürfen.

Seymour-Jones berichtete ausführlich für die Kommission zum Studium der Konservierung von Häuten und Fellen. Der Kommission, welche Mitglieder in aller Welt gewonnen und schon viel Arbeit getan hat, sollen grössere Mittel als bisher zur Verfügung gestellt werden.

Als Referent über die Kontrolle der Aescherbrühen und anderer Brühen in der Wasserwerkstätte wurde Herr Wood gewählt.

Zur Bearbeitung der Frage einer offiziellen Methode für die Lederanalyse wird eine Kommission eingesetzt, in welche folgende Mitglieder gewählt wurden: Deutschland: Appellius, Pässler und Jablonsky; Belgien: Godfrind und Sody; England: Turnbull und Arn. Seymour-Jones; Oesterreich: Kohnstein; Amerika: Alsop; Italien: Baldracco; Dänemark: Boegh; Frankreich: Meunier, Thuau, Dacosta und Jouve. Der Kommission, die noch am selben Tage zu einer Vorbesprechung zusammentrat, wurden auch die Untersuchungen über die Reissfestigkeit bei Riemenleder mit überwiesen.

Im Anschluss an ein Referat Prof. Procter's über seine im „Collegium“ schon veröffentlichte Methode der Farbestimmung wurde beschlossen,

das Verfahren versuchsweise auf 2 Jahre anzunehmen (neben der üblichen Methode) und über die definitive Annahme auf der nächsten Konferenz zu beschliessen.

Ebenso wurden Dr. Parkers Vorschläge über das Musterziehen, die in Dr. Lepetits „Règles d'échantillonnage“ kürzlich veröffentlicht worden sind, nach seinem Referate angenommen.

Auf Prof. Dr. Stiasny's Antrag, ein Mitglied zu wählen, das spezielle Untersuchungen über Extrakte, Extraktgemische und -fälschungen vornehmen soll, wurde Dr. Stiasny selbst mit dieser Aufgabe betraut; andere Herren erbaten sich zur Mitarbeit.

Zu Referenten über die Säurebestimmungen in Brühen wurden nach einem Berichte Prof. Procters dieser und Arn. Seymour-Jones gewählt.

An Vorträgen, an welche sich teilweise wohl eine Debatte anschloss, zu denen man aber Beschlüsse nicht fasste, wurden noch gehalten: Von Herrn Thau ein solcher über eine neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in Blässen und in Leder unter Vorführung seines Apparates, und von Dr. Parker über die Bestimmung der Schwefelsäure in Leder. Ah.

The Bacteriology of the Leather Industry.

Die Bakteriologie

der Leder-Industrie. — *La bactériologie de l'industrie du cuir.*

By J. T. WOOD.

ὅς δ σπείρεις οὐ ζωοποιεῖται, ἐὰν μὴ ἀποθάνῃ.

(Continuation.)

Both hides and sheep skins are frequently unhaired by the process known as sweating, in which the wet skins are hung in a moist chamber (the sweating stove) at a temperature of 15° to 20° C., partial putrefaction commences; ammonia is evolved, and in four to five days the hair or wool may be easily removed. Procter finds that the vapour of ammonia alone is sufficient to loosen the hair, but in sweating, the prime cause is the solution of the epidermal tissues surrounding the hair roots by bacteria, or rather, by digestive enzymes produced by bacteria.

Villon was the first to describe the organism which attacks the albuminous matter of the hair roots; he calls it *Bacterium pilline*, and describes it as an aerobic organism which decomposes pilline, transforming it into leucin, tyrosin, butyric and margaric acids, and sets free ammonia, which dissolves the coriin, and thus sets free the hair. From the description given it is very doubtful whether Villon's *Bacterium* was a pure culture, although he considered it to be so.

Villon's experiments have been criticised by Schmitz-Dumont (15) who describes the specific depilating organism as a streptococcus, which by decomposing the rete malpighi loosens the hair. Schmitz-Dumont's experiments are little more convincing than Villon's as to the sweating being caused by a specific organism, the difficulty being to sterilize the skins without injury. I have

examined the bacteria from the roots of wool in a sweating stove used for depilating sheep skins, and have isolated several organisms, among which are the bacteria described in a former paper¹⁾ as bacillus D. & E. (Fig. 3). I also found *B. fluorescens liquefaciens*,²⁾ but I have not made an attempt to ascertain whether one of these alone, or all of them, are responsible for the unhairing process. I found a similar organism to bacillus D. in old limes; all of these produce ammonia from organic nitrogenous matter, and are capable of living in a strongly alkaline medium, even of higher alkalinity than a saturated lime water. Probably one of these organisms is the same as the bacteria of Villon and Schmitz-Dumont, but in my opinion it will be found that the action is produced by a simultaneous growth of several different species of bacteria.

Procter states that an old lime becomes charged with ammonia and other products of the action of lime upon skin, such as tyrosin, leucin, and some caproic acid, but so far as I am aware the mode of production of these bodies is still unknown, and it seems doubtful whether ammonia is produced in the cold in a sterile lime. In the case of the sweated unlimed skin, we know that the ammonia and alkaline bodies are produced by the action of bacteria, on dissolved skin substance, and it is highly probable that the same kind of action goes on in the limes, and that it is produced by the same bacteria. The fresh lime dissolves the interfibrillar substance of the skin,³⁾ bacteria obtain access from the air, then decompose the skin substance with the production of the bodies named. That this is so is supported by the statement that in Payne and Pullman's liming process, in which the skins are first treated with caustic soda, and afterwards placed in a solution of calcium chloride, they cannot be unhaird unless they have been previously acted upon by putrefactive bacteria, that is, the skin can be limed with the hair on, and this fact has been made use of in the preparation of fur skins.⁴⁾ This would seem to be an additional proof that the loosening of the hair in the limes is brought about by the same means as the unhairing in the sweating stove, though, in the latter case, real putrefactive bacteria are liable to attack the skin, whereas in the limes the skin is preserved from the action of these putrefactive organisms.

Payne, however, states that hydrosulphide of lime is produced by the action of caustic lime on the sulphur in the hair and that this has an unhairing action. In this case a sterile lime should unhair. I believe it will do so if time be given for the chemical action to take place. That this is a slow process is the probable explanation of the failure to unhair which has been observed in Payne and Pullman's process.

¹⁾ Jour. Soc. Chem. Ind. 1899, p. 990.

²⁾ *B. fluorescens* is not invariably present, but there is some organism which produces a dark grey colouring matter, and which eventually overgrows the depilating organisms.

³⁾ See the amount of skin substance dissolved in fellmongers' collecting limes. Wood and Trotman, Jour. Soc. Chem. Ind. 1909, p. 1304. Where a lime was found containing 3.37 gr skin per 100 c. c. (See also Collegium 1910, pg. 105.)

⁴⁾ As a matter of fact, Payne and Pullman's process of liming sterilizes the skin, so that the depilating bacteria cannot grow.



Fig. I.

Bacillus putrificus (Bienstock).
Photo by Prof. Král, of Prague.

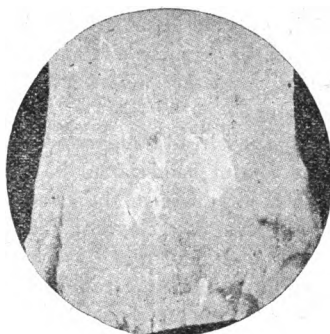


Fig. II.

Lime speck on a sheep skin.

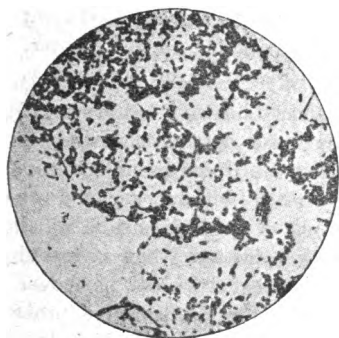


Fig. III.

Pure culture of a bacillus (*d*) from the roots of wool from a „sweating“ stove.

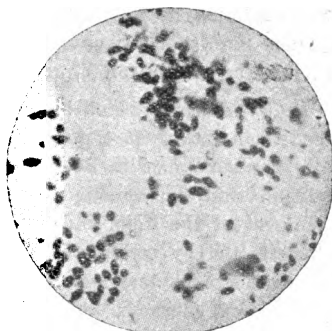


Fig. IV.

Section of sumac tanned calf skin, stained by Gram's method, and showing bacteria and mycoderma-like organisms in situ. The faint band across the picture is tissue. Preparation and photo by Dr. Georges Abt, of the Pasteur Institute, Paris.

There is no doubt that the growth of bacteria in the limes is one of the principal factors in the „mellowing“ as we call it. Griffith (J. Amer. Leather Chem. Assoc., 1910, 5, 109—129) states that the mellowness of the used lime liquor may be artificially produced by the addition of ammonium sulphate to the limes.

There is a form of damage, which principally affects sheep skins, known as, „lime speck“ (Fig. 2), and which is due to a colony of bacteria forming on the grain side of the skin just below the hyaline layer. When lime is applied to the skins by the fellmonger, in order to remove the wool, a portion of it becomes fixed in the colony in the form of carbonate, and partly as a combination with the fatty acids from the wool roots. Possibly there is also some combination of lime with the skin substance, which has been liquified by the bacteria.

True lime speck, so far as I know, is never caused after the wool is removed, by sulphide or by lime only, although it is stated that it sometimes

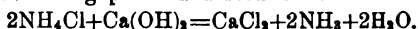
occurs in sweated skins. It may be classed as a putrefactive damage, and can be avoided by keeping the skin in a sterile condition until it is ready for painting. A further investigation of this defect is necessary, and would be very useful.

I have already suggested (Jour. Soc. Chem. Ind., Nov. 30th, 1903, 1274) that the role of bacteria in the liming process should be worked out in our research laboratories in the same way as the bacteria in tan liquors, bates and drenches have been investigated by Andreasch, Becker, and myself. From what has been said it will be evident that the species to be isolated in this case are much less numerous than in most other parts of the tanning process, and the work should demand a proportionately less time.

Bating and Puering.

The next process which the skins go through before passing into the tan liquors is to remove the lime, and give the desired character to the leather. Sole leather must be firm and dense, it is, therefore, usually sufficient for the surface lime to be removed by washing or handling in soft water, the natural acidity of the tan liquors dissolves the remainder of the lime.

Light leathers, which must be supple when tanned, require not only to be freed from lime before going into tan, but also require a portion of the interfibrillar substance to be dissolved out, and the fibres brought into such a condition that the resultant leather will stretch without springing back. The removal of the lime, and perhaps also some of the interfibrillar substance may be effected by means of acids used in a careful way, but as my object is to discuss the bacteriological problems of the bate, I shall pass over the purely chemical methods, and proceed directly to the fermentative processes which have been in use for this purpose since very early times. The skins are first washed to remove as much lime as possible, after which, hides for dressing or harness leather, are passed through a bate, consisting of an infusion of pigeon or hen manure. Skins for light leathers, such as goat and sheep, are treated with an infusion of dog manure in water at a temperature of 30° to 40° C. This somewhat disgusting process under normal conditions produces excellent results, and the great difficulty in finding an efficient substitute has been to combine in one bath the peculiar effects of the dung bate. Since the cause of the action in the two bates is very similar, I shall refer more particularly to the dog dung bate, which is usually known as puer. Skins in the bate lose their plumpness and firmness, and become soft and slippery, or „fall“, as we term it. The bating liquor has some osmotic effect, which causes the swollen fibre to give up its water. This falling also mechanically squeezes out a further quantity of lime, and at the same time a considerable chemical action takes place, so that the skin which originally contained 50% of lime will, on coming from the puer, contain only 0,7 to 1% of lime, calculated on the dry weight of skin. What is it in the dung which produces this extraordinary result? So far as our present knowledge goes, the causes are very complicated: there is (1) the chemical action of various salts of organic acids which are contained in the dung. This is chiefly confined to the solution of lime, the reaction being similar to that taking place in a solution of ammonium chloride,



(2) The osmotic effect we have mentioned above; the interpretation of it is not yet quite clear, and I shall not therefore attempt to explain it.

(3) The action of bacteria and of enzymes produced by these organisms undoubtedly plays the greatest part in the „bringing down“ of the skins, because, not only do they produce the acids, ammonia and amines which bring about the chemical reactions, but they also produce digestive ferments or enzymes, which have a solvent action on the fibres of the skin.

With the object of ascertaining the effect of the various species of bacteria contained in the dung upon skins, a large number of various species have been isolated, and the effect of pure cultures in different media has been tried.¹⁾ A number of the results have been published in Jour. Soc. Chem. Ind. Professor H. Becker, who has done a great deal of this part of the work, is of opinion that the principal organisms concerned in the bating exist in the dogs' intestines, and belong to the group of coli bacteria. These are very widely distributed bacteria, and are found in the large intestines of mammals, and, as a consequence, in almost all soils, and in the mud of rivers and lakes.

Lortet found it along with other organisms in the mud of the Lake of Geneva at a spot where the water was chemically very pure. Dr. A. C. Houston, the bacteriologist of the Metropolitan Water Board, enumerates sixteen varieties of this organism, 80 per cent, of which produced acid and gas in lactose peptone cultures, indol in peptone water cultures, and when grown in milk produced acid and clot. The bacterium slide resembles that of typhoid fever, and has frequently been mistaken for it. It is, however, much more resistant to destructive influences. As you see, it is a short bacillus, possessing flagellae by which it moves more or less rapidly.

Professor Becker's Bacterium No. 12, which he has named *Bacillus erodians*, is undoubtedly a variety of *B. coli*, but has a more rapid motion, and does not coagulate milk, although it renders it somewhat thick. Cultivated in broth it gives off much gas, consisting off 12 per cent. carbon dioxide, 85 per cent. hydrogen, 3 per cent. oxygen. If glucose be added the quantity of carbon dioxide rises to 40 per cent. and acid is produced. The most rapid growth is at 37° C. and at this temperature a broth culture has a distinct reducing action on skin. According to the medium in which it is grown, it produces acid or alkali, and thus comes under the heading of mixed bacteria. In sugar²⁾ solutions acid is produced, and in proteid solutions ammonia compounds, indol and evil smelling gases are given off. Thus by varying the medium the effect produced may also be varied. I shall refer to this a little later.

I found in studying the bacteria of dog dung that the species existing in the fresh dung, which developed in ordinary plate cultures, appeared

¹⁾ The subject is not so far removed from direct human interest as one might suppose. For many years Metschnikoff, in Paris, has been studying the bacterial flora of the human intestines. His theory is that old age is caused by the poisonous products of these intestinal bacteria, and he proposes to counteract the effects of these poisonous organisms by introducing into the system large quantities of lactic acid bacteria, either in the form of tablets, or in the form of sour milk cultures.

²⁾ Dr. A. C. Houston has been kind enough to make an examination of *B. erodians*, and to ascertain its action on various sugars. It produces fluorescence in neutral red broth cultures, acid and gas in lactose cultures, indol, and acid and clot in milk cultures. It ferments dulcete with production of acid, but not cane sugar, adonite, inulin, inosite, salicin, or raffinose.

to belong to four or five species only, mostly bacilli. At the end of two or three weeks, the original species had given place to others, mostly cocci, in a very similar way to the change which takes place in putrefaction. It will be seen, therefore, that no single species produces the complex chemical and physiological changes which take place, or the bodies necessary for the bating of skin as some observers have supposed, but the various species succeed one another as the medium changes its reaction and composition until finally the organic portion is resolved into the simplest bodies such as carbon dioxide, ammonia and hydrogen. There is thus a moment when the dung is at its best so far as the bating action is concerned, and this moment is due to the vital activity of bacteria, and consequently varies according to the temperature, and some other influences (electrical condition of the atmosphere, etc.). One may say it is at its best at about fifteen days in summer, and one month or more in winter. Puer which has been dried is not so powerful in its action as that which is immediately made into a paste with water. It appears to lose its „nature“, partly owing to irreversible dehydration processes, and partly because some of the bacteria are killed. I have here plate cultures on agar from fresh puer, and from a puer wheel in use. These show the number of bacteria in the puer wheel to be much greater than in the fresh puer. Many of the species of bacteria resemble one another very closely, and to show every species would weary you to no useful purpose. I shall, therefore, only throw on the screen the principal species existing in puer.

It will be noted that many of these organisms are identical with those which carry on putrefaction. The quantity of ammonia and volatile bases produced is very small, but non-volatile bases are produced in considerable quantity; the problem of the constitution of these, and of their mode of action on skin is one awaiting solution.

Another group of organisms which have some influence in the bating process are the class called by Beyerink *Granulobacier*. They produce butyric acid, and this acid combining with the ammonia compounds of the dung forms salts which undoubtedly exert an effect on the lime in the skins though its action on the fibre is not so great as the compounds of lactic and propionic acids.

I have pointed out previously the importance of the nutrient medium, or substratum, in which the bacteria grow, on the species surviving. In it one can see on a small scale the Darwinian process of natural selection. There is a great struggle for existence between the various species, and the circumstances determining the survival of this or that organism are extremely complicated, and we are yet very much in the dark as to the action of the various chemical compounds contained in the puer, so that it is unsafe to neglect even those which are present in only small amounts. Very minute quantities of certain bodies, almost too small for detection by chemical means, are sufficient to cause large differences in the growth of certain organisms. For instance, Raulin found that the addition of a trace of zinc to his nutrient liquids increased the crop of the mould *Aspergillus niger* more than four times the weight of a crop grown in the same liquid free from zinc.

(To be continued.)

No. 429.

Collegium.

8. X. 1910.

The Bacteriology of the Leather Industry.

Die Bakteriologie

der Leder-Industrie. — La bactériologie de l'industrie du cuir.

By J. T. WOOD.

ὅς δ ἀνείκεως οὐ ζῶσιν οὐκ ἐστὶν, ἐὰν μὴ ἀποθάνῃ.

(Continuation.)

If we inoculate a nutrient material with a pure culture of bacteria, and the medium is not exactly adjusted to the needs of the particular organism, it will not thrive, and will speedily be overgrown by some other species obtaining access from the air. This fact very much discounts the use of pure cultures of bacteria which have been proposed for bating, although in the case of Erodin, where the medium has been adjusted to suit the organism, considerable success has been attained. The whole of the enzymes and chemical compounds essential for a perfect bate, are not present in the dung when it leaves the animal's body, but these compounds are produced by the continued action of these and other bacteria which obtain access from the air. The production of the enzymes depends, too, upon the composition of the nutrient medium, since this exerts a selective influence on the species of bacteria obtaining access to it. Just as in the spontaneous souring of milk numerous bacteria have free access to it, yet the lactic ferment is generally so pure that it may be and is used as a pure culture on a large scale in the manufacture of lactic acid.

Seeing that the action of the dung varies in a great measure, according to the food on which the animals have been fed, and in the main a carnivorous diet is more effective than a vegetable diet, it was thought that the dung of an animal fed entirely on a meat diet would have a greater effect. I, therefore, procured some lion's dung, and puered skin with it, but it was found to have less action than the ordinary dog puer employed. The same result was obtained after keeping it for several weeks, and allowing the bacterial flora to develop.

The chemical composition of the lion's dung was as follows:—

Water	59.2 %
Ash	21.1 %
Lime (CaO)	10.3 %
Phosphates (P ₂ O ₅)	10.67 %
Organic matter	19.7 %

A bacteriological examination showed the presence of *B. coli* and a liquefying diplococcus not identified. A curious feature was a branching

mould with extremely fine mycelium, in parts developing into yeast-like cells, and which invaded the whole plate.

The recent researches of Tissier and Metchnikoff have shown that the flora of the intestines, both of men and animals, consist very largely of anaerobic bacteria. These have been overlooked in previous researches, owing to imperfect means of studying this class of organisms. Indeed, in one work on the microbes of the alimentary canal of the dog no mention was made of them, whereas they are all very active.

The following anaerobic bacteria have been isolated:— *B. bifidus*, *B. perfringens*, *B. bifermentans*, *B. funduliformis* (Veillon), *B. capillosus*, *B. sporogenes*, *B. ventriosus*, *B. Rodella* III, *Staphylococcus parvulus*, *Diplococcus orbiculus*, *Coccobacillus preacutus*, *Coccobacillus oviformis*. Most of these organisms, and the new methods by which they have been isolated, are fully described in a new work entitled „Les Anaërobies“ by M. Jungano and A. Distaso, of the Pasteur Institute, Paris.

Various bates have been patented based on the above-mentioned researches, and in a recent patent it has been proposed to use an extract of the pancreas in conjunction with an ammonium salt.¹⁾ Undoubtedly this will have a certain bating action, as I showed as far back as 1894, but I do not think from the evidence we have at present that the action of living bacteria can be dispensed with. Enzymes are of a colloidal nature, and consequently will not penetrate a semi-permeable membrane like skin, but the bacteria entering by means of the vessels and ducts into the interior of the skin produce their products in situ, and the action is thus greatly intensified.

Professor Procter, in his recent paper, to which I have referred above, says: „There is, however, no reason that all the necessary effects both of puering and bating should not ultimately be attained by purely chemical treatment without the risk and uncertainty which must always attach to bacterial and ferment action.“

While I agree with him in this, still it is well to remember that in the case of one of the very oldest of the fermentation industries, that of the production of alcohol, a comparatively simple body, the natural process has not yet been replaced by a chemical one, and I believe this applies also to the manufacture of vinegar.

Chemical methods of bating may be used for leathers like chrome and alum leather, but even here natural processes like drenching, in which acids are produced gradually during the working of the skins, give more beautiful results. With vegetable tanning materials the advantage is still on the side of the natural processes when these are conducted in a proper manner.

List of Bacteria which have been found in dung (mostly dog dung).

1. *Micrococcus ureae* (Cohn), (Pasteur).
2. „ *fulvus* (Cohn), (Crookshank, p. 221, Macé, and Zopf).
3. „ *prodigiosus*.
4. „ *ureae liquefaciens*.

¹⁾ „Oropon“, an artificial bate, manufactured by Röhm & Haas of Darmstadt.

5. *Bacterium sulphureum*.
6. " *coli commune*.
7. " *coli anindolicum*.
8. " *coli anaerogenes*.
9. " *furfuris α*.
10. " *furfuris β*.
11. *Bacillus fluorescens putridus*.
12. " " " *liquefaciens*.
13. " *subtilis*.
14. " *saprogenes* (Herfeld, Jour. Soc. Chem. Ind., May, 1895) three varieties.
15. " *butyricus* (Hueppe).
16. " *putrificus-coli*.
17. " *pyocyaneus*.
18. " *janthinus*.
19. " *coprogenes foetidus*.
20. " *pyogenes foetidus* (a variety of *B. coli*).
21. " *zenkeri*.
22. " *magnus*.
23. " *spinosus*.
24. " *liquefaciens* (Eisenberg).
25. " *amylobacter* (Van Tieghem).
26. " *acidi paralactici*.
27. " { I. } Isolated from horse manure by Severin,
28. " { II. } Centr. Bl. f. Bakt. (2), I., 97.
29. " { III. }
30. " from horse dung (anaerobic) Severin, Centr. Bl. f. Bakt. (2), III., 708.
31. " from horse dung (anaerobic), No. 3.
32. " *oedematis maligni* (Vibrio Septique, Pasteur).
33. " *mesentericus vulgatus*.
34. " *lactis aerogenes*.
35. " *cavica* (Brieger).
36. " *albuminis* (Bienstock).
37. " *Bienstockii*.
38. " *tenuis*.
39. " *enteritidis sporogenes* (Klein).
40. " *lactis acidi* (Ankerschmid, 1905).
41. " *megatherium* " "
42. " *cadaveris sporogenes* (Klein) said to be identical with No. 16.
43. " *thermophilus* (Houston).
44. " a) from puer, Wood, p. 8. J. S. C. I. 1898, p. 1012.
45. " b) " " " " " " "
47. " *mycoides*.
- 48—61. 14 species isolated from dog and pigeon dung by Prof. H. Becker.
Zeitschr. f. öffentl. Chemie, Heft XXIII, Jahrg. X, p. 447.
62. *Sarcina fimentaria* (Lehmann and Neumann).
63. *Streptococcus* from Sewage. Houston 7, p. 104, 114.
64. " *brevis*.
65. " *longus*.

66. *Streptococcus-pyogenes*.
 67. „ *liquifaciens coli*. (Gamgee. Phys. Chem. 2.)
 68. *Streptothrix* from stable manure. Severin, 6.
 69. *Spirillum serpens* (Kutscher).
 70. „ *tenuis* „
 71. „ *undula* „
 72. „ *volutans* „
 73. „ from pig dung. Smith, Centr. Bl. f. Bakt., 16, (1). 124.
 74—76. *Vibrio*, three species isolated by Kutscher.
 77. *Clostridium butyricum* (Prazmowski) said to be identical with No. 25.
 78. *Streptococcus faecalis*. Sidney Martin, 37 and 38. Ann. Rep. Loc. Gov. Board, 1907—9.

Drenching.

After bating, the skins go through a simpler fermentative process known as drenching. An infusion of bran is generally used at a temperature of 35°C. 5 to 10 grs. per litre, or half to one lb. per 10 gallons. The skins from the bate, after washing in water, are placed in this liquid. It ferments vigorously for 18—24 hours. A considerable quantity of gas is evolved, and weak organic acids are produced, which are absorbed by the skins, and swell them slightly. In a drench taken in actual work, but without skins, the acids produced per litre were:—

Lactic acid	0.7907
Acetic acid	0.2402
Formic acid	0.0306
Butyric acid	0.0134
Total acids	1.0749

The composition of the gases was:—

Carbon dioxide	25.2 %
Hydrogen	46.7 %
Nitrogen	26.0 %
Oxygen	2.1 %

A small quantity of trimethylamine was also found. The nature of this fermentation was very thoroughly investigated by the author and Dr. W.H. Willcox from 1892 to 1897, and was found to be due to the specific action of bacteria, which we have called *Bacillus furfuris*. There are two varieties of this organism, α and β , which are very similar in form, and differ only in the shape of the colonies when grown in glucose gelatine, and also that when grown together, they produce more acid than when growing separately. They are sensitive to acids, which inhibit their growth, and when the acidity reaches N/50, their growth ceases, and being non-sporing organisms, they soon die. They are present in the puer used for bating the skins, and consequently there is no difficulty in starting a fermentation.

The mode of action of the drench on skins may be summed up as follows:—

1. The solution of the last traces of lime which has not been removed by the bate, by the organic acids produced by the fermentation, and the

subsequent swelling action of these on the skin fibres. The acids also dissolve a small amount of skin substance.

2. Simultaneously with (1) the distention and floating of the skins by gases produced by the fermentation, so enabling them better to take up the acids.

3. The mechanical absorption of dirt by the particles of bran or flour in the drench.

I do not know of any further investigation of the drenching process since the above research was made, but in practice, meal is now frequently used instead of bran, and consequently a smaller quantity may be employed. The mechanical effect of meal in removing dirt is not so great as with bran, but where the adherence of the bran to the skin is objectionable, no doubt the use of meal is to be preferred.

With regard to the production of acids by bacteria, Jordan¹⁾ points out that there is no fundamental difference between the formation of acid, and alkali by bacteria, since ammonia is just as much a true decomposition product of nitrogenous bodies, as are the amino acids which are produced by the digestion of gelatine, and in lactic acid and sugar fermentation. Both processes go on simultaneously, and the reaction of any culture medium, in which bacteria are growing, depends not only on the capability of these organisms of attacking certain substances or even on their chemical constitution, but also on the exact moment of growth when reaction is ascertained.

Bacteria of Tan Liquors.

We owe most of our knowledge of the fermentation processes going on in tan liquors to Professor F. Andreasch, of Vienna (born April 29th, 1867), who published the result of his work in „Der Gerber“ in 1895—6. I had the privilege of knowing Andreasch personally, and can testify to the thoroughness with which his work was done. His death, June 14th, 1899, at Pörschach in Carinthia was a great loss to the tanning world.

Andreasch found that neither yeasts nor bacteria ferment the tannin itself, but that they attack the non-tannins of the liquors with production of alcohol and acids. Some moulds, such as *Penicillium glaucum*, decompose the tannin, especially in those materials which contain only a small amount of non-tannin in comparison with their tannin, such as quebracho and knoppfern.

It would be impossible in a short lecture to give details of Andreasch's work,²⁾ but the more important results of his researches may be briefly summarised thus:—

1. Putrefactive bacteria from the hides, bates, etc., accommodate themselves to the acid reaction of tan liquors; they dissolve certain nitrogenous constituents of the hide, and thereby furnish the chief nutriment for the more specific acid-producing bacteria. In liquors which are in use, the production of acid is proportional to the hide substance present, provided sufficient quantity of carbohydrates are present.

¹⁾ Koch's Jahresbericht über Gärungsorganismen, 1906, p. 102.

²⁾ See abstract, Jour. Soc. Chem. Ind., 1896, 910; 1897, 840, etc.

2. Acetic acid, which in fresh tan liquors is the chief acid, is always formed by two separate processes:— (1) the production of alcohol by yeasts from the glucoses of the non-tannins, and (2) the fermentation of the alcohol by acetic bacteria. In tan liquors it is never formed directly from carbohydrates.

3. Lactic acids is produced by several species of bacteria both from the sugars and other carbohydrates of tan liquors, and from the sugars alone by a yeast. A good supply of nitrogenous nutriment is necessary for its production, the greater part of which is furnished by the hides.

4. Butyric acid occurs in traces only in sound tan liquors.

A practical application of the results, is the preparation of sour liquors from materials poor in fermentable matter, by addition of glucose and alcoholic yeasts. A proper lactic fermentation is best induced by the sowing of the lactic yeast in the liquors.

I have given a list of the organisms isolated by Andreasch, which may be of use to workers on this subject.

Recently von Schroeder (Zur Kenntnis des Gerbprozesses. Koll. Chem. Beihefte, Dresden, 1909, p. 21) found that, when a tannin solution was kept in contact with hide powder for 20 days gallic acid was formed, but that when the hide powder and the tannin solution were sterilized, no gallic acid was produced. He ascribes the formation of the gallic acid to the action of bacteria, but he makes no attempt to demonstrate their presence, although, in order to have the effect described by him, the microscopic demonstration of the bacteria should have been easy. It may be possible that there exists a specific organism capable of converting gallotannic acid into gallic acid.

List of organisms-taking part in the fermentation of tan liquors. Andreasch.

A. Yeasts.

1. *Saccharomyces pastorianus*. Hansen.
2. *S. ellipsoideus*. Hansen.
3. *S. apiculatus*. Reess.
4. *S. ellipsoideus*. I. Hansen.
5. *S. acidi lactici*. Grotenfeld.
6. A rose coloured torula.
7. An orange-yellow torula.
8. *Mycoderma*.

B. Acetic acid ferments.

9. *Bacterium aceti*. Hansen.
10. *B. Pasteurianum*. Hansen.

C. Lactic acid ferments.

11. *Bacillus acidi lactici*. Hueppe.
12. *Bacterium acidi lactici*. Grotenfeld.
13. *Bacterium lactis acidi*. Marpmann.
14. *Bacillus XIX*. Adametz.
15. *Bacillus α*. Freudenreich.
16. Lactic acid tyrothrix. Duclaux.
17. Lactic acid bacterium I. Andreasch.

18. Lactic acid bacterium II. Andreasch.
19. Lactic acid Bacillus α . Andreasch.
20. Lactic acid Bacillus β . Andreasch.
21. Lactic acid micrococcus α . Andreasch.
22. Bacterium acidi lactici. Pasteur.
23. Bacillus lactis viscosus. Adametz.
24. Gas forming liquefying lactic acid bacillus. Andreasch.
- 25, 26, 27. Lactic acid yeasts of tan liquors α , β and γ . Andreasch.

D. Butyric acid ferments.

28. Clostridium butyricum. Prazmowski.

E. Other organisms causing viscous or ropy fermentation.

29. Bacillus viscosus. Frankland.
30. B. mesentericus fuscus. Hueppe.

Note.—B. viscosus is identical with B. fluorescens liquefaciens. Numerous other bacteria were found in the liquors but did not take part in the fermentation.

F. Moulds.

31. Penicillium glaucum.

Leather.

It is not possible to say much about the bacteriology of leather, and I do not know of anyone who has worked at it. Many of the bacteria of the bates and tan liquors remain in the empty spaces of the leather from which the glands have been removed by scudding, etc., and Dr. G. Abt has been able, by suitable staining methods, to demonstrate these in situ. Figure 4, which has been prepared by Dr. G. Abt, of the Pasteur Institute, shows a section of calf skin tanned with shumac, and stained by Gram's method. The empty spaces of the skin contain a mycoderma and a few long bacilli. Owing to the great magnification necessary to show the organisms, it is impossible to distinguish the tissue, although this is easily seen under the microscope. The illustration is interesting as being one of the first preparations of leather showing the presence of micro-organisms in situ. They are in all probability merely the dead organisms, and it is uncertain whether any are capable of further growth. I have not heard of any case of anthrax being conveyed by leather tanned from an infected hide, notwithstanding the very resistant nature of the spores of this organism.

Mycoderma vini and M. cerevisiae have also been found in the interstices of the leather. Everyone knows that moulds grow very readily on damp leather, as may be seen in the case of a pair of boots left in a damp cupboard, and sometimes this is the case with leather in the drying rooms under certain conditions. The commonest variety met with is the green mould Penicillium glaucum, but there are cases in which Aspergillus niger, a black mould has developed in spots during the drying of the leather, thus causing considerable damage.

I have also met with a case in which American shoulders stored by a Railway Co. had become damaged owing to a discolouration, caused by a mould. Other leather in the same store was not affected. It was found that

the difference in behaviour was due to the presence of glucose and Epsom salts in the American leather, which, being hygroscopic, gave the moulds a very favourable nutrient medium. In some cases moulds grow upon colored leather, and in so doing discharge the colour, causing light coloured spots. Quite recently Trotman (Jour. Soc. Chem. Ind., 1909, 1238 see also Collegium No. 396) has found a mould causing a pink colouration on skivers. He also found a variety of pink torula, which produced a brownish pink growth on the same goods.

An investigation of the various species of moulds growing upon leather would be very interesting.

It is impossible to give more than a general outline of a subject like this in one paper, and I must make this my apology for a very inadequate treatment of it.

In conclusion I should like to urge upon the Directors of the Leather Industries Department of the Leeds University, and of the new Technical College of the Leathersellers' Company, the necessity of taking up the bacteriology of leather manufacture in a manner worthy of the subject. It is impossible for this work to be taken up as part of a course by the present teachers. It requires continuous work in attending to the cultures, etc., and therefore requires a special room set apart for the work and a bacteriologist to give it attention. The work for such a man might well be combined with the microscopic study of skin and leather, the preparation and staining of sections of which demand a special technique, but which in my opinion is of equal importance with chemistry in helping us to understand what goes on in the process of making skins into leather.

I wish to acknowledge my indebtedness to Professor H. Becker, of Frankfort, for the loan of some of the slides, to Mr. A. Mee, of Nottingham, for the preparation of slides and diagrams, and to Dr. Gordon Parker for the loan of cultures.

DISCUSSION.

Dr. J. Gordon Parker said that all chemists and members of the leather trade owed a deep debt of gratitude to Mr. Wood as the only Englishman who had given practical attention to bacteriology as applied to leather manufacture. No one had found a material which could be used as a perfect substitute for excrement, in the production of leather, until Mr. Wood and his colleague, Professor Becker, discovered „Erodin“. Certain hides coming from China and elsewhere were frequently infected with anthrax. The Home Office, very properly, imposed certain restrictions upon the tanner in dealing with these hides, but foreign tanners were less restricted and were able to make free use of these hides. The Leathersellers' Company had recently voted a large sum of money for investigation in bacteriology in their Technical College, and had appointed Dr. Constant Ponder to investigate the disinfection and curing of skins and to study those microbes which play such a great part, not only in the preservation of skins and hides but also in the preliminary processes, prior to the manufacture of the leather.

(To be continued.)

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 430.

Collegium.

16. X. 1910.

The Bacteriology of the Leather Industry.

Die Bakteriologie

der Leder-Industrie. — La bactériologie de l'industrie du cuir.

By J. T. WOOD.

ὅς δ' ἀνελκεῖς οὐ ζῶσιν οὐκ αἶν, ἐάν μὴ ἀποθάνῃ.

(Continued.)

Animals, slaughtered in China, Africa and in some parts of America, were killed by natives who did not realise the importance of taking immediate steps to prevent putrefaction and cared little about the temperature at which the skins were dried. Although the skins came to this country dry and hard, putrefaction had in many cases already commenced and was resumed when they were put into soak. It used to be no uncommon occurrence to lose 25 per cent. in this way. „Erodim“, if properly used, was certainly a magnificent thing for certain classes of skins, but it would readily become contaminated in a leather factory, unless cleanliness were studied and the puer house kept clean. He had seen „Erodim“ applied with very good results in several continental tanneries, but in each instance he was particularly struck with the cleanliness of the puer house. The men from other departments were not allowed to enter, the skins were tipped into the puer vats from outside, and every precaution was taken to avoid contamination by putrefactive bacteria. The average English tanner did not realise the importance of the wet work in the lime yard and bate house prior to the manufacture of leather, for the character of the product was determined before the goods ever went into the tan yard proper. Up to now only the fringe of the subject had been touched upon, and there was much to learn.

Dr. E. Stiasny agreed with the lecturer's view that alkaline arsenic solutions did not kill the bacteria of a lime liquor. Eitner and Meyer had also shown that arsenic did not sterilise a lime. He did not regard the hair loosening action of ammonia in old limes as a serious factor, since ammonia lost its power of unhairing in presence of lime or calcium salts. Had Mr. Wood tested the action of potassium xanthogenate, which is said to kill the putrefactive bacteria in the „sweats“ without inhibiting the action of the hair loosening organisms?

Dr. Ponder, touching upon the question of the anthrax bacilli, commented on the process of disinfection of skins used in leather manufacture. In the case of a sick animal which discharged a substance containing anthrax organisms, spores were formed by the action of the air, and it was these spores which they had to consider. The bacteria could be killed by strong disinfectants, but then those strong disinfectants had a tendency to destroy

the skins. It was necessary that they should allow the spores to develop into vegetative bacterial form. This was a point that needed further investigation.

Mr. E. M. Payne said he had devoted a good deal of attention to the question raised by Mr. Wood. He realised that the problem of unhairing the hides was one of the most difficult they had to deal with. The soda lime process was a practical method. A two per cent. solution of caustic soda would kill the anthrax germ.

The Chairman (Sir John Turney) said it was very gratifying to know that Mr. Wood had been recognised as an authority on a subject which had such an important bearing upon the success of the leather trade. He had been in the trade some fifty years and recognised from the first that the one essential was cleanliness. He defied anyone to succeed in the business who did not observe strictly the laws of cleanliness.

Mr. J. T. Wood in reply said he hoped that the work begun by Dr. Ponder on anthrax would eventually be of great benefit to the trade, and was glad to learn that the Leathersellers Company were prepared to support bacteriological research in a practical way in their new college. In reply to Dr. Stiasny, he had mentioned Schmitz-Dumont's work in the paper, but he had not personally proved whether potassium xanthogenate had the effect described; he doubted if it was a practical method; at any rate he had never heard of it being used on a large scale. Mr. Payne's remark that the sodium hydrate solution used in his liming process killed anthrax spores was very interesting. No doubt it depended on the time the spores were in contact with the alkaline solution. He was indebted to Sir John Turney for permission to publish some of the work done in the Trent Bridge laboratory.

Die Bestimmung der Säuren in Gerbbrühen.

The determination of acids in tanning liquors. — Le dosage des acides dans des jus tanniques.

Aus dem Chem. Laboratorium der Lederfabrik Franz Rieckh Söhne, Graz.

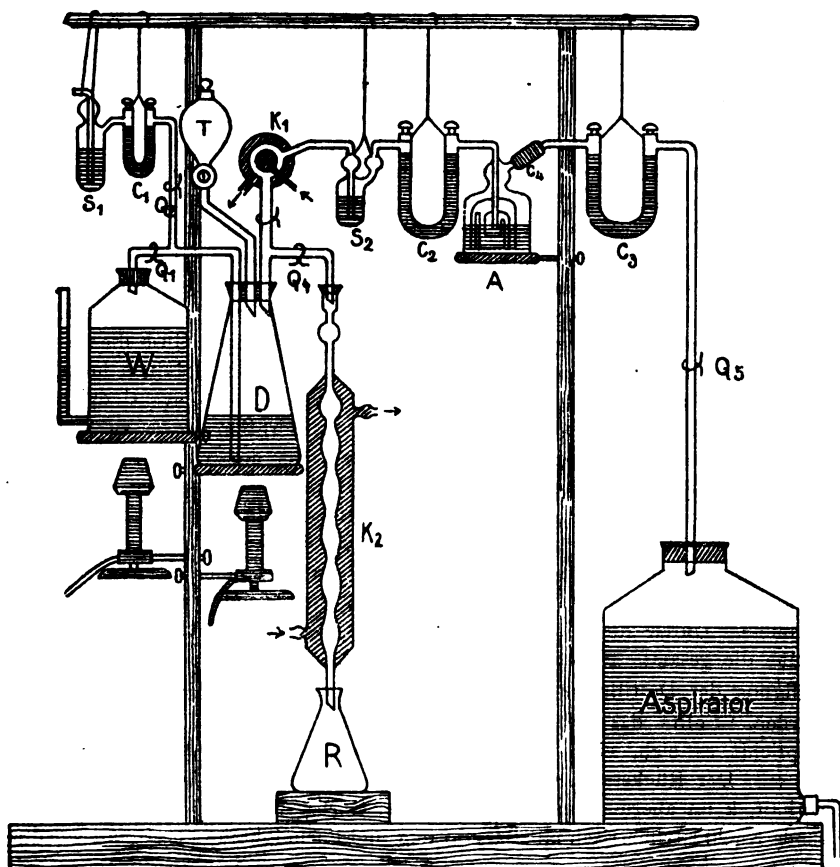
Von Ing.-Chem. GEORG GRASSER.

Bei der Redaktion eingelaufen am 24. IX. 1910.

I. Apparat zur Säurebestimmung.

Die jetzt üblichen Methoden der Säurebestimmung in Brühen führen dazu, entweder die Gesamtsäuren, das sind Kohlensäure, Essigsäure, Milchsäure und eventl. Gallussäure zu bestimmen oder durch Destillation die flüchtigen Säuren, das sind Kohlensäure und Essigsäure, zu entfernen und diese gesondert zu bestimmen.

Da die verschiedenen Säuren als Schwellmittel auch verschieden stark wirken, ist es von besonderer Wichtigkeit, diese möglichst getrennt bestimmen zu können. Die Methoden hierfür sind bekannte und ist der Zweck vorliegender Arbeit der, einen Apparat vorzuführen, der in einer einzigen Bestimmung gestattet, sämtliche vorhandenen Säuren exakt zu trennen und diese quantitativ zu ermitteln.



Der Apparat besteht aus einem Destillationskolben D von 500 ccm Fassungsraum, in dem ein Rohr bis auf den Boden reicht, welches Wasserdampf aus dem Dampferzeuger W einzuleiten gestattet. Dasselbe Rohr zweigt in einem T-Stück ab zu einem Kohlensäure-Absorptionsrohr C₁, dem eine Schwefelsäure-Trockenflasche S₁ vorgeschaltet ist. Im Kolben D münden weiters noch ein mit Hahn verschliessbarer Tropftrichter T und ein T-Stück, das einerseits zum absteigenden Kühler K₂, andererseits durch den Rückflusskühler K₁ zur Waschflasche S₂, dem Absorptionsrohr C₂, dem Kaliapparat A und nochmals zu einem U-Rohr C₃ führt, welches letzteres zu einem Wasser-Aspirator führt.

C₁ ist mit reinem Chlorkalcium, A mit konzentr. Lauge, dessen Rohr C₄ halb mit Natronkalk, halb mit Chlorkalcium, C₃ abermals in dem gegen A zugewendeten Schenkel mit Chlorkalcium, im anderen mit Natronkalk gefüllt. S₂ ist ein mit Schwefelsäure beschickter Blasenähler. Q₁ bis Q₅ sind Schraubenquetschhähne. Sämtliche Verbindungen sind mit starkem Druckgummischlauch hergestellt. Die Arbeitsweise mit diesem Apparat ist folgende:

Der Apparat wird so zusammengestellt, wie die Abbildung zeigt, nur wird der Kaliapparat A vorerst ausgeschaltet und somit C₃ direkt mit C₂

verbunden; nun werden die Quetschhähne Q_1 und Q_4 geschlossen, Q_2 , Q_3 und Q_5 derart geöffnet, dass durch langsames Auslaufen des Wassers aus dem Aspirator ein ganz langsamer Strom trockener und kohlensäure-freier Luft durch S_1 und C_1 einströmt. Sobald man annehmen kann, dass alle in dem Apparat vorhanden gewesene kohlensäure-hältige Luft abgesaugt und durch kohlensäurefreie Luft ersetzt ist, schaltet man den Kaliapparat A ein, lässt aus dem Tropftrichter T 150–200 ccm Brühe in D einlaufen und verschliesst den Hahn von T. Nun erhitzt man den Destillationskolben D zum Sieden, so dass alle Kohlensäure ausgetrieben wird und durch die Gefässe S_2 und C_2 getrocknet zur Absorption in A gelangen kann, während das mitdestillierende Wasser durch den Kühler K_1 stets dem Kolben D zurückgeführt wird. Erkennt man am Kaliapparat, dass keine absorptionsfähigen Gase diesen mehr durchstreichen, so lässt man durch stärkeres Öffnen von Q_5 einen heftigeren Luftstrom den ganzen Apparat durchziehen, um alle noch eventl. darin verbliebene Kohlensäure mitzureissen und zur Absorption in A zu bringen. Durch Wägen des Kaliapparates ermittelt man aus dessen Gewichtszunahme die Menge der Kohlensäure, welche in der Brühe vorhanden war. Nach beendetem Austreiben der Kohlensäure verschliesst man die Quetschhähne Q_2 , Q_3 und Q_5 , öffnet Q_1 und Q_4 und bringt durch Unterzünden den Wasserdampfzeuger W in Tätigkeit und wärmt D nur mit einer kleineren Flamme so viel, dass sich nicht allzugrosse Mengen von Kondenswasser darin ansammeln. Durch diese somit eingeleitete Wasserdampfdestillation wird der Brühe die gesamte flüchtige Essigsäure entzogen und kann diese nach Beendigung der Destillation, im Kolben R angesammelt, mit $\frac{1}{10}$ n-Lauge titriert werden. Sollte das Volumen der Brühe in D 250 ccm überschreiten, so empfiehlt es sich, einen Teil der Flüssigkeit durch Abdestillieren zu entfernen. Der Rückstand, welcher meistens noch die nicht flüchtige Milchsäure enthält, kann abermals nach Entfernen der Gerbstoffe mit Gelatinelösung (Methode Koch) titrimetrisch mit Barytlösung und Phenolphthalein bestimmt werden.

Hat man dagegen Gerbbrühen, die u. a. aus Dividivi, Myrobalanen oder Sumach hergestellt sind, so bildet die nichtflüchtige Säure grösstenteils Gallussäure und muss diese als solche in Rechnung gezogen werden. Sollte es dagegen notwendig sein, eventl. vorhandene Milchsäure gesondert von der Gallussäure zu bestimmen, so empfiehlt es sich, in einem aliquoten Teil diese gemäss nachfolgender Methode zu ermitteln, welche ich mit Erfolg überall da versuchte, wo Gallussäure zugegen war.

II. Bestimmung von Gallussäure neben Gerbsäuren und organischen Säuren.

Die massanalytische Methode von Dreaper (Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 12, 412) gestattet eine Bestimmung von Gallussäure mittelst Kupfersulphatlösung, doch ergibt sie bei Gegenwart von Gerbstoffen einen kleineren Wert, als der Tatsache entspricht, da das Ausfällen letzterer mit Gelatine stets geringe Mengen von Gallussäure mitreisst. Da nun für gerbereichemische Untersuchungen stets beide Gruppen von Säuren vorhanden sind und noch dazu die Gerbsäuren bedeutend an Menge die Gallussäure übertreffen, so ist obige Methode wohl kaum für genannte Zwecke gut verwertbar.

Ich benützte deshalb die Tatsache, dass Jod in schwefelsaurer Lösung keine Bindung von Gallussäure erleidet, hingegen die Schwefelsäure die Bindung des Jods an Gerbstoffe nicht hindert. Sättigt man also das einmal die nicht angesäuerte Gerbstoff-Gallussäurelösung, das anderemal die angesäuerte Lösung mit Jod, so lässt sich aus der Differenz der verbrauchten Jodmengen die an die Gallussäure gebundene Menge berechnen.

Als Massflüssigkeit stellt man sich eine ca. $\frac{1}{50}$ normale wässrige Jodlösung her, die man auf eine wässrige Lösung von Gallussäure von bestimmtem Gehalt einstellt. Da die im Handel befindliche krystallinische Gallussäure für obige Zwecke genügend rein ist, so erfordert es nur, dieselbe bei 100° C. zur Gewichtskonstanz zu trocknen und davon eine bestimmte Menge in Lösung zu bringen, z. B. 7 g pro Liter.

Soll nun Gallussäure in einer gerbstoffhaltigen Flüssigkeit bestimmt werden, die auch z. B. Milchsäure enthält, so verfährt man folgendermassen:

Man teilt die gesamte zu untersuchende Probe in drei aliquote Teile und bestimmt in einer dieser die Summe aus Milchsäure und Gallussäure nach früher erwähnter Methode. Den zweiten Anteil versetzt man nun aus einer Hahnbürette tropfenweise mit der ca. $\frac{1}{50}$ normalen Jodlösung so lange, bis 1 Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen Stärkelösung in einer Porzellanschale vereinigt eine schwache Violettfärbung ergibt, die ca. eine halbe Minute anhält. Ein Verbleiben der Färbung ist als Endpunkt der Titration nicht verwertbar, da mir eingehende Versuche zeigten, dass die Bindung des Jods an Gerbstoffe wie an Gallussäure eine ganz allmähliche ist, die anfangs schneller, dann immer langsamer vor sich geht und schliesslich selbst nach einhalbstündigem Anhalten der Violettfärbung diese nochmals verschwinden kann und erst neue Jodmengen die gesättigten Verbindungen liefern. Um also dennoch einen relativen Endpunkt für die Titration festlegen zu können, muss man sowohl bei der Einstellung der Jodlösung auf die Gallussäure, wie bei der eigentlichen Titration die erwähnte Zeitdauer von ca. einer halben Minute bis zum Verschwinden der Färbung einhalten. Um den geringsten Ueberschuss an Jod in der dunklen Reaktionsflüssigkeit, die bei Fichtenbrühen sogar eine deutliche blaue Färbung zeigt, zu ersehen, ist es zweckmässig, die Tüpfelprobe mit Stärkelösung so auszuführen, dass man 2 bis 3 Tropfen der Flüssigkeit in eine flache Porzellanschale gibt und nun vorsichtig vom Rande her einen Tropfen Stärkelösung zufließen lässt. Bei Spuren überschüssigen Jods bildet sich an der Berührungsfläche eine deutlich violette Zone, die sich allmählich etwas ausbreitet, um dann wieder langsam zu verschwinden. Dagegen führt das Vermischen genannter Flüssigkeit mit Stärkelösung nur zu einem missfarbigen Gemisch, das oft heller gefärbt sein kann als die ursprüngliche Probe.

Hat man nun auf diese Weise die Gesamtmenge des vom Gerbstoff und der Gallussäure gebundenen Jods ermittelt, so nimmt man den dritten Teil der Probe, versetzt ihn mit einigen cem verdünnter Schwefelsäure (1:20) und titriert abermals mit Jod wie vorher. Durch die Zugabe der Schwefelsäure tritt die Gallussäure ausser Reaktion und man erfährt somit bei dieser Titration die von den Gerbstoffen gebundene Jodmenge. Dieselbe von obiger Jodmenge subtrahiert ergibt die Menge des an Gallussäure gebundenen Jods, woraus der Gehalt der Probe an Gallussäure berechnet werden kann.

Zieht man schliesslich den hier gefundenen Gallussäuregehalt von der früher bestimmten Summe von Gallussäure und Milchsäure ab, so erhält man die Menge der in der Probe vorhandenen Milchsäure.

Bezüglich des Zusatzes der verdünnten Schwefelsäure zur Probe sei noch bemerkt, dass eine grössere Menge von Säure zwar der Jodreaktion als solcher nicht hinderlich ist, dagegen eine teilweise Ausfällung der gelösten Gerbstoffe bewirkt und somit zu niedrige Jodwerte ergeben würde.

Obgleich die Methode zur genauen Ausführung einige Uebung verlangt, so halte ich bei der Wichtigkeit einer gesonderten Gallussäurebestimmung die Veröffentlichung derselben berechtigt und hoffe nur, dass sie in den Händen meiner Herren Kollegen durchwegs dieselben guten Resultate ergibt, die ich zu verzeichnen hatte.

Determination of Acidity in Tanning Liquors.¹⁾

Die Bestimmung des Säuregehaltes in Gerbebrühen. — Le dosage de la teneur en acide des jus tanniques.

By J. H. YOCUM, T. A. FAUST and G. A. RIKER.

Next to the determination of tannin in importance to the tanner, comes the determination of acidity of the liquors which he uses in the tanning operation.

When the tanner takes his stock out of the beam house and places it in the first liquors, it is of the utmost importance that in this preliminary stage, the conditions be such that the hide will absorb the maximum amount of tannin in the subsequent liquors. To effect this, it is necessary that the hide be plumped up at this stage so that the fibers will be extended and made receptive to the action of the tannin. It is a well established fact that the presence of acids in these handler liquors brings about this desired effect.

However, there are only a limited number of acids which do this plumping properly, such as sulphuric, lactic, formic and acetic, while others having a limited capacity in this respect, especially tannins and those acids formed by the hydrolysis of tannin, such as gallic acid, are not to be considered plumping acids. The tanner therefore needs a measure of his plumping acids alone in order to control his liquors.

Since the founding of the American Leather Chemists' Association, various methods have been tried out, with more or less success, but everyone admits that none yet proposed is fully satisfactory. The majority of the methods used are influenced either by the tannin present, gallic acid or some other exterior circumstance, and therefore do not give the tanner the desired information as to the actual amount of plumping action represented by the acid reported by the chemist.

The official method, that is the charcoal method, is about the poorest of any that has been proposed; it is open to several serious objections, it being useless to enumerate them, as we all are acquainted with its defects.

¹⁾ Reprint, kindly sent by the authors, from Journal of American Leather Chemists Association, June, 1910.

Procter's lime water method is affected by carbon dioxide and the gallic acid present, and has been abandoned long ago by the American chemists. Most of the remainder of the methods are either exceedingly laborious or of doubtful accuracy.

The method originated by Koch and introduced into this country with valuable improvements by Reed, known as the alcoholic-gelatine method, is without doubt the most accurate of all, but has the one serious defect, that it includes the gallic acid in the result, and in a tannery where a great deal of chestnut, myrabolams, valonia or other pyrogallol tannins are used, we have found that a great proportion of the total acid reported by the present methods is gallic acid.

Suggestions have been made to measure the plumping capacity of a liquor by immersing a gelatine disk in the liquor, and at the end of a definite time, measure the amount that the disk has swollen. Other empirical methods have been suggested, but it has been found that these were not a true indication of the practical plumping results, consequently these suggestions have been regarded as valueless.

The method which we wish to propose is a modification of the alcoholic-gelatine method, and seems to us to be more in accord with the tanners' requirements than any other.

Gallic acid is precipitated by gelatine in the presence of gum, and we find that on addition of a solution of gum arabic to the gelatine solution, that practically all the gallic acid is precipitated, as well as the tannin, leaving in the filtrate, nothing but the actual plumping acids.

We would state as a result of a series of experiments, that about one-quarter of the gallic acid present in the liquor is absorbed by gelatine alone, although the prevailing opinion is that only a trace of gallic acid is absorbed.

We took varying quantities of gallic acid, added gelatine and a 2% gum arabic solution, and found in all cases, the gallic acid to be practically entirely removed.

We have added varying quantities of gallic acid to liquors made from catechol tannins, and also to solutions of gallotannic acid. Upon addition of gelatine and gum, we found the same acidity as before the addition of the gallic acid.

We also ran blanks on liquors known to contain only plumping acids, such as acetic and lactic acids, and found that the addition of the gum did not cause any diminution of the acidity, showing that the gum does not absorb plumping acids. We used both the water-gelatine solution and the alcoholic-gelatine solution, and found no difference in results. The gum arabic solution is slightly acid, but can be neutralized with NaOH, using hematin as an indicator. On standing, however, the solution soon becomes acid again, due to fermentation, which may be overcome by the addition of a drop of formaldehyde. A 20% solution of gum was found most convenient.

For our experimental work we had access to the liquors of several tanneries, where the amount of plumping acid present was known very closely, as chestnut extract was principally used, and the only plumping acids present were those actually added. It is the general belief that acetic acid is present in chestnut extract, but we distilled a number of chestnut extracts and found

that the acetic acid did not average over 0.02 % in the extracts. Our results with these chestnut extracts, naturally containing gallic acid, using gelatine-gum were about one quarter lower than with the gelatine alone, and were coincident with the amount calculated as having been actually added, showing that the results obtained by this method will bear out in practice. In another tannery, where practically no pyrogallol tannins were used, we noticed only a very slight difference between the gelatine and gelatine-gum methods, showing that in the absence of gallic acid, the gum has no effect whatever.

We are satisfied with the use of hematin as an indicator. We experimented with no other indicator, as we have titrated thousands of samples from tanneries and have had no trouble with it.

Our method of procedure is as follows with the gelatine-gum method:—

To 15 cc. of the liquor, add 50 cc. of gelatine solution (either water or alcoholic) and 15 cc. of a 2% solution of gum arabic; make up 200 cc., add about 5 grams kaolin, shake thoroughly, and throw on filter paper. Titrate 40 cc. with N/10 NaOH, which will give the burette reading of 3 cc. of original liquor. Both the gelatine solution and the gum arabic solution must be made neutral to hematin before using.

The alcohol-gelatine method was made provisional at the last meeting of the American Leather Chemists Association, and we would like to suggest this modification with the hope that the gelatine-gum method will succeed the present charcoal method as the official method in another year.

**Extracts from
other Journals:**

**Auszüge aus anderen
Zeitschriften:**

**Extraits
d'autres journaux:**

Erweichen trockener Wildhäute.

(Ledertechnische Rundschau. No. 26. Jahrgang 1910.)

Um bei Kipsen, Büffeln und sonstiger trockener Rohware ein Material zu erhalten, das nach der Erweichung in jeder Beziehung der frischen Rohware gleichkommt, verfährt man zweckmässig in folgender Weise:

Die Rohhäute werden je nach der Schwere 2 bis 3 Tage bei täglich zweimaligem Wasserwechsel geweicht. Darauf salzt man wie bei einer frischen Haut ein, lässt die Häute 4 bis 5 Tage liegen und salzt dann nach. Wenn die Häute dann 8 bis 10 Tage gelegen haben, so kann man sie wie frisch. gesalzene Häute einweichen. Nach zweitägiger Weiche mit zweimal täglich frischem Wasser walkt man sie leicht durch und die Rohware ist zum Aeschern bereit.

So geweicht und gesalzen kann man die Häute monatelang aufbewahren ohne dass man nachteilige Folgen zu befürchten braucht. Bei der Weiche sind Narbenbeschädigungen und andere Fehler leicht zu vermeiden, da auf diese Weise jede Strapazierung der Haut durch Walken oder eine Behandlung mit Chemikalien unnötig ist. Man erzielt bessere Rendements und schöne volle Leder mit höchst mildem Narben. Die damit verbundene Mehrarbeit macht sich durch die erzielten Vorteile in jeder Hinsicht bezahlt. F. G.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 431.

Collegium.

22. X. 1910.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Official Minutes of the Tenth Conference of the I. A. L. T. C., held 19th to 22nd September 1910 in Paris.

First Sitting, Monday, Sept. 19th 1910.

The Conference was opened at 9 a. m. under the Presidency of Professor H. R. Procter in the Chemical Theatre in the Sorbonne, University of Paris. Professor L. Meunier formally welcomed the Conference to Paris in the name of the French Section, and at the same time expressed his satisfaction that the numbers present were larger than at any previous Conference, and trusted that the deliberations of the Conference would have valuable results, he also expressed his satisfaction that members and guests had come from great distances to attend the Conference, that all Sections were represented including delegates from the United States of America. The President thanked Professor Meunier and the French Section for their hearty welcome.

The President then announced that the Seymour-Jones Medal and monetary prize had been awarded to Dr. W. Fahrion for his work on the Theory of Leather Formation. The medal was handed to Professor Becker as President of the German Section who undertook to hand the same to Dr. Fahrion.

The Minutes of the previous Conference in Brussels, which had already been published in the „Collegium“, were then signed by the President, as a correct record.

The Honorary Treasurer, Professor L. Meunier then submitted the accounts of the Association, together with vouchers, dividend warrants, etc., Messrs. Stettner and Prévot were appointed Auditors, and found the accounts in perfect order.

The Corresponding Secretaries of the various countries then read their reports. Mr. Prévot for France, Professor Paessler for Germany, Mr. Schorlemmer on behalf of Mr. Neuner for Austria, Commander Godfrind for Belgium, Mr. Boegh for Scandinavia, Dr. Lepetit for Italy, Mr. Griffiths for America and Dr. Parker for the English Section.

Dr. Parker then gave a general report of the Association and stated that on the 1st January 1910, the number of ordinary members of the Association was 211 and 164 Associates, a total of 375 members. Since that date, 44 new members and associates had joined, two resignations had been received, and three members had died during the period. The total membership, ordinary and associate, was now 414.

The President expressed the thanks of the Conference to the various reporters, and called attention to the fact that 10 years previously, the Conference had met in Paris under the Presidency of the late Mr. Ferd. Jean. He referred to the valuable work Mr. Jean had done on behalf of science and for the benefit of the leather trade, and asked the members present to honour his memory by a standing vote.

Mr. K. Schorlemmer, Editor of the Collegium, reported that he and Professor Becker had various interviews with Mr. Dreyfuss and had come to a certain definite arrangement with him as to the future publication of the Collegium, and it had been agreed that the Collegium, consisting of eight pages should be regularly published once a week and that six times in the year, it should contain four extra pages without extra cost, and that the payments for extra work done, should be left to the Executive Committee. Professor Becker in regard to this matter, pointed out that the Executive Committee had now arranged for an Editorial Committee to assist Mr. Schorlemmer and proposed a hearty vote of thanks to Mr. Schorlemmer for his work during the past two years. This was seconded by Dr. Parker and carried unanimously.

Next Conference. Mr. J. T. Wood, President of the British Section formally invited the I. A. L. T. C. to hold their next Conference in London, in 1912. Professor Becker then proposed that the invitation of Mr. Wood in the name of the British Section be accepted. This was seconded by Professor Meunier. Professor B. Kohnstein, in the name of the Austrian Section, invited the Conference to meet in Vienna. The Conference decided that the British invitation should be accepted, but at the same time thanked the Austrian Section and Professor Kohnstein for their kind invitation and hoped to be able to hold a Conference in Vienna, at some future date.

President. Dr. J. Gordon Parker was then nominated as President as from January 1st 1911. Professor L. Meunier was re-elected Honorary Treasurer, and on the motion of Dr. R. Lepetit, seconded by Professor Becker, Dr. Edmund Stiasny was nominated as Honorary Secretary. The above elections were confirmed by the Conference.

On the motion of Dr. Parker, in the name of the Executive Committee, it was proposed that the Executive Committee consist of six ordinary members, the President, the two Vice Presidents, the Hon. Secretary, Hon. Treasurer and Editor, but in addition to this, each section which had, at least 10 members, should nominate a representative as an advisory member of the Executive Committee, but that no Section must be represented by more than three members, that members of the Section need not be all ordinary members, but their representative on the Executive Committee must be an Ordinary Member. Carried unanimously.

The report of the Committee appointed on the question of the Rules, at the Brussels Conference, consisting of Messrs. Haenlein, Appellius and Sluyter, was then presented by the Hon. Sec. This report had been prepared in German. Professor Becker then proposed that Dr. Parker, Dr. Stiasny, and Mr. Thuanu, should be appointed as a small committee to translate the rules into three languages and prepare these for

the end of the year so that they might be published in pamphlet form in order that each member should have a full copy of the rules of the Association and of the standard methods of analysis, in handy form, and that the Executive Committee be empowered to expend the necessary money in having these printed. A vote of thanks was passed to Messrs. Haenlein, Appelius and Sluyter.

Dr. Parker then proposed that reports of Committees or Commissions appointed by the various sections, from members of their own section, should before publication, either be communicated to a full meeting of the Section or, in the event of that being impossible, that the report be submitted and approved and signed by the President of the Section, prior to publication. This proposition was supported by Professor Becker. This question opened a considerable discussion. Its object was to prevent contradictory reports appearing in the Collegium and to increase the value of such Commission's work.

The President then, in the name of the Conference welcomed Mr. Griffiths as official delegate from the American Leather Trades Chemists and also expressed his satisfaction that Mr. Alsop was also present in his capacity as a member of the American Section and of the I. A. L. T. C., and he trusted that the two Associations would work together for the benefit of the industry. Mr. Griffiths suitably replied on behalf of Mr. Alsop and himself.

Mr. Arnold Seymour-Jones voiced the wish of some members that the Collegium should be improved, and suggested enlargement, increase of reference matter, and several other points. The President pointed out that this matter was already under consideration by the Executive Committee and it was difficult to discuss such a matter in open Conference. He pointed out that the matter would not be lost sight of but that as the Collegium was not the sole property of the I. A. L. T. C., alterations and improvements had to be proceeded with slowly. On the motion of Dr. Lepetit, seconded by Dr. Stiasny, the Executive Committee were requested to take this matter into serious consideration and that the matter be left in future in the hands of the Executive Committee.

This closed the business part of the Agenda.

Professor Becker then proposed that a hearty vote of thanks be given to Professor H. R. Procter for the great services he had rendered the Association as Chairman of the Executive Committee, during the past two years, and trusted that his services and advice would long be at the disposal of the I. A. L. T. C. This proposal was seconded and passed with great applause.

The Conference was then adjourned until the afternoon.

Afternoon Sitting. Technical Agenda.

Professor Procter, as Chairman of the International Commission, referred to its report already published in the Collegium, giving a short resumé of the points that required discussion. Professor Paessler gave a resumé of the results of the German Commission and spoke strongly in favour of the Zeuthen's method. This method had given extremely good results in Germany, he considered that this method simplified the method of analysis and that if adopted it would mean simplification and that the difficulty of washing would be got over. Mr. de la Bruère referred to

the results of the French Commission and pointed out that the results of the French Commission which were obtained by different chemists working exactly according to the official method, were satisfactory. Professor Paessler then proposed that the International Commission should consider the Zeuthen's method and report to next Conference and also that in the meantime, the use of dry lightly chromed hide powder for the Zeuthen's method should be permissible. This was seconded by Prof. Becker. A long discussion then took place in which many members took part. Dr. Parker spoke on behalf of the British Section and stated that they would certainly never go back to a dry chromed hide powder, as under present circumstances it would mean that all chemists would be dependent upon one source of supply. This was supported by Dr. Turnbull. Professor Paessler pointed out that other manufacturers could easily manufacture this powder, either in America, England or other places, but seeing the strong feeling against change expressed by various members, he withdrew the latter portion of his proposition, and it was then decided that the International Commission should be requested to experiment with Zeuthen's method and report as soon as possible. This was supported by Dr. Auerbach, Dr. Jablonsky and others, and finally passed unanimously.

Professor Procter announced that he desired to retire from the Chairmanship of the International Commission owing to the fact that many of the members had not carried out the work that he had requested them to do, with the result that most of the work had fallen on his shoulders, with the assistance of only two or three out of the 12 members. Professor Procter was requested, from all sides, to reconsider the matter, as it was pointed out that the fact of his being Chairman of a Commission gave it the stamp of accuracy and reliability. The Conference adjourned at 5.30.

Tuesday morning, September 20th.

The Minutes of the previous day having been read and confirmed, the constitution of the new international commission on tanning material was considered. Professor Procter proposed that in paragraph 7 of the Regulations, the words „squeezed in a linen cloth“ should be omitted so as to allow other methods of washing. This was seconded by Dr. Parker and carried unanimously. Paragraphs 1 to 5 remain unaltered.

Paragraph 6. Professor Stiasny proposed that all solutions must be filtered once, but if they are not clear they must be filtered until absolutely clear, both to transmitted and reflected light. This was seconded by Dr. Parker and after discussion passed unanimously.

Paragraph 7. Mr. Godfrind pointed out that the expression „of a woolly nature“ was not clear enough and suggested that the expression should be altered to „fibrous“. In English „fibrous“, in French „fibreuse“ and „faserig“ in German. This was seconded by Professor Becker and carried.

Dr. Turnbull proposed that the quantity of water permissible in hide powder should be raised from 12% to 14% and pointed out that hide powder could seldom be obtained containing less than 12% of moisture, but that it generally varied between 12% and 13% or 12% and 14%, and suggested, therefore, that the rules be altered, that the hide powder should

contain not more than 14% of moisture, instead of 12%, this was seconded by Mr. Boegh and carried.

Paragraph 8. Dr. Lepetit proposed that all solutions of used tannard liquors should be concentrated in vacuum instead of by open boiling. This was seconded by Professor Schneider and after considerable discussion, and being put to the vote, 23 voted in favour and 21 against. As it was considered an unsatisfactory vote, on the proposition of Professor Becker, supported by Mr. Meunier, it was proposed to leave the decision of this matter to the International Commission. A second vote was then taken and it was unanimously decided that the matter be left to the decision of the Commission. Dr. Lepetit and Professor Schneider both agreeing, and with the permission of the meeting withdrew their original resolution. The remainder of the paragraphs were left as printed.

Wednesday, September 21st.

The Minutes of the previous day having been read and confirmed, Mr. Alfred Seymour-Jones then presented a preliminary report of the Commission which was appointed in Brussels, on the preservation and cure of hides and skins. Mr. Seymour-Jones reported that some 30 gentlemen had joined the Commission, representing practically all countries in the World, and that a mass of very valuable information had already been collected, as to the methods employed in the various countries, and many valuable propositions had been made with regard to improvement in methods and the dissemination of knowledge referring to the damage and loss which was caused at present by neglect of the elementary principles of preservation and disinfection. Mr. Seymour-Jones referred to the effects of Anthrax, the question of diseases in various skins and hides and to the warble pest; he outlined the work which had already been done in England and other places and stated that the full report of the Commission could not be published for some time, and that it would be necessary for the Association to make a further grant so that when the work was completed a resumé of the report could be published and circulated throughout the World. Professor Becker proposed that further grants be made to the Commission and that the amount of same be left to the Executive Committee. This was seconded by Professor Meunier and passed. Considerable interest was roused by the valuable nature of the report. Dr. Abt gave some interesting results of the work which he had been doing in connection with the investigation of so-called „salt stains“, and pointed out that many of these stains were not caused either directly or indirectly by the salt but were due in many cases to the action of enzymes and ferments on the haemoglobin of the blood. Dr. Parker illustrated the loss which occurred, even in English market hides, through the carelessness in the Markets. The hides were frequently kept too long before reaching the tanner and very often without preservation, and although by cursory examination this could not be noted, still the germs of putrefaction had already commenced their work and considerable loss of hide substance took place in the tanners soaks and limes. He considered that if the I. A. L. T. C. paid more attention to practical problems of this nature, it would be of far more value to the trade than the unending discussion on the details of analytical methods and

the purity of hide powder; he considered this question of the preservation of hides and skins was one of the most important matters to which a chemist and bacteriologist could give his time. This view was supported by other speakers and a hearty vote of thanks was given to Mr. Seymour-Jones for the work that he had carried out.

On the question of the control of lime liquors Dr. Parker reported some work that had been carried out in this direction and emphasized the necessity of chemists turning their attention to the preservation of hide substance during the initial processes prior to tanning, and considered that some standard method of controlling the limes and of checking this loss should be worked out. Mr. Wood supported this and on the motion of Professor Becker, seconded by Dr. Lepetit, Messrs. Wood and Parker were appointed referees to bring up a report at the next Conference.

Leather Analysis. Professor Paessler referring to the paper published by Dr. Sichling on the analysis of leather, in the Collegium, suggested that the method laid down by the late von Schroeder should be adopted as the official method. Dr. Parker considered that it would be better to go through the Sichling paper, paragraph by paragraph and discuss each paragraph in order to see whether modifications and improvements might not be introduced. This was seconded by Mr. Schorlemmer and a discussion on paragraph 1 on the drawing of samples for analysis, was commenced. This, however, involved a long discussion and shewed a great diversity of opinion existing among the members as to (1) the portion of the leather to be taken from the hide for analytical purpose, and (2) as to the method of reducing the sample to a suitable condition for analysis; it, therefore, became apparent that no final decision could be arrived at by this means. It was then proposed by Professor Meunier, and seconded by Mr. Godfrind that a Commission should be appointed to study this question and that the Commission report their results to the Executive Committee at the earliest possible date; that the Executive Committee be empowered if they approve of the findings of the Commission, to adopt the same as the official method and that it become the official method of the I. A. L. T. C. as soon as published in the Collegium, with the approval of the Executive Committee. The following were appointed members of the Commission.

Germany: Messrs. Appelius, Jablonski and Paessler.

Belgium: Messrs. Godfrind and Sody.

England: Dr. Turnbull and Mr. Arnold Seymour-Jones.

Austria: Professor Kohnstein.

United States: Mr. W. K. Alsop.

Italy: Professor Baldracco.

Denmark: Mr. Boegh.

France: Professor Meunier, Mr. Thuan, Mr. Dacosta and Mr. Jouve.

Professor Kohnstein was elected Chairman.

Mr. Thuan then gave a demonstration of his method of estimating nitrogen, which was an adaptation of the volumetric method used for the determination of nitrogen in other organic bodies. The Conference thanked

Mr. Thnau for his demonstration which after discussion was referred to the Commission on leather Analysis to study, along with the other existing methods.

Thursday, 22nd September.

The Minutes of the previous day having been read and confirmed, Professor Procter introduced the question of estimation of colour in tanning material and extracts, and pointed out that while the method at present in use, viz. the Lovibond Tintometer, gave excellent results on one and the same extracts, the results were sometimes misleading, and he considered that the method was not all that could be desired; he referred to his paper on the subject in the Collegium and suggested that the Colourimeter be used, and in future, until the next Conference, in order to avoid a sudden change, that all chemists should report the Tintometer Results as before but also report the colour measurement by means of the Colourimeter so that tanners and others should become familiar with the new and more accurate results — the matter could then be further discussed at the next Conference, and then made official, if thought desirable. The President's proposal was accepted by the Conference and members were requested to commence reporting by both methods as soon as possible.

Sampling of Extract and Tanning Material. Dr. Parker reported on this matter and pointed out the unsatisfactory methods that were at present in use and that no workable rules at present existed. The present rules said that the heads of the casks should be removed. This was found to be not feasible in many cases. Dr. Lepetit drew attention to the work on the subject which he had published and also to the rules of the American Leather Chemists Association, and after considerable discussion, Messrs. Parker and Lepetit were empowered to draw up rules of sampling on the lines laid down in the American Rules and Lepetit's publication, and submit these to the Executive Committee to be embodied in the rules to be issued in the early part of 1911.

At this point, Professor Haller, Professor of Organic Chemistry of the University of Paris, to whose kindness the Association was indebted for the use of the Lecture Theatre in which the Conference was being held, entered the Assembly. Professor Procter on behalf of the Conference expressed to Professor Haller the deep gratitude of the I. A. L. T. C. for his kindness and also that he would honour the I. A. L. T. C. by being present at their deliberations. This was passed by hearty acclamation and Professor Haller suitably replied.

The Estimation of Sulphuric Acid in Leather. Dr. Parker reported upon the unsatisfactory nature of the present methods of estimating free sulphuric acid in certain leathers and pointed out that in certain cases where sulphonic dyes had been used, it was impossible to get accurate results by any of the well-known methods, that while the present methods were perfectly satisfactory for undyed leather, there was a possibility of error creeping in, through the use of these dyes and also by the use of sulphited extracts. This question raised a considerable debate. Professor Meunier considered that the methods were satisfactory, but Dr. Parker's views were supported by Professor Procter and others, Professor Procter, instancing a

case that had come before his own notice. This point was also referred to the Commission on Leather Analysis.

On the motion of Dr. Stiasny the question of the examination of adulteration of Extracts was raised and he proposed that a small Committee should be appointed to investigate this subject, and report at the next Conference. Dr. Stiasny was appointed Chairman, and Professor Schneider and Drs. Pollack and Lepetit were appointed to assist. The President trusted that other members would also assist the Committee as far as possible.

Professor Meunier then gave the results of his long and careful researches upon the formation and character of emulsions, and referred to the paper that he had already published in the Collegium, and also pointed out many other interesting facts that he had at the same time noted. The Conference thanked Professor Meunier for his work on this subject.

On the question of the determination of Acids in Tan Liquor, Professor Procter reported that considerable amount of work had been done in his Laboratory on this subject, especially by Mr. Arnold Seymour-Jones, and proposed that a Committee be appointed to investigate this subject. Professor Procter was appointed referee on this subject with Messrs. Arnold Seymour-Jones and Wood as Associates.

The question of the Breaking Strain of belting leather was reported on by Professor Paessler, who pointed out that no official method existed for testing this with any accuracy. This subject was referred to the Commission on Leather Analysis. This completed the Technical part of the Agenda.

Mr. Godfrind then raised the question of the impossibility of carrying on the Conferences as hitherto and suggested that the I. A. L. T. C. should be divided into two parts and meet more frequently. This proposition was not seconded, but Professor Becker proposed and Dr. Lepetit seconded that the matter be referred to the Executive Committee for consideration, as it was thought that the method of conducting the Conferences might be improved, in order to be able to get more work done. This was passed unanimously.

It was decided that the Commission already existing for the analysis of Tanning Material should be re-appointed and that in place of those who desired to retire, the Section should nominate their successor. Those present, members of the old Commission decided to hold a meeting before leaving Paris, in order to lay down the lines of their work. The special point to be investigated was the Zeuthen's method.

Dr. Parker then expressed on behalf of the Conference the gratitude which they all felt to the French Section for the admirable arrangements that had been made for the holding of the Conference and for the friendliness and hospitality which had been showered upon the members from all sides, he specially referred to the unselfish and devoted work of Messrs. Meunier and Thuan and called upon the Conference to shew their appreciation by hearty applause.

(To be continued.)

No. 432.

Collegium.

29. X. 1910.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Official Minutes of the Tenth Conference of the I. A. L. T. C., held 19th to 22nd September 1910 in Paris.

(Continued.)

Professor Meunier replied and at the same time wished on behalf of the French Section to thank Professors Procter and Becker for their assistance in guiding and conducting the Conference and to Dr. Lepetit and Dr. Parker for their work in translating the speeches into the various languages. This proposal was received with applause.

Professor Becker, in the name of the I. A. L. T. C. then expressed to Professor Procter the gratitude that everyone felt to him for his unselfish services to the leather trade during the past 40 years, for the valuable work he had done and for the services he had rendered, not only to the whole leather trade, but specially on the scientific side, also thanking him for his services on the International Commission and as President of the I. A. L. T. C. for the second time, and expressed the hope that he would be spared for many years in good health to still further carry on his great work. Professor Becker's speech was received with rounds of applause. Professor Procter replying said that his sole wish was to continue to work for the benefit of the great leather industry, in which he had been brought up and for which he retained a most sincere affection.

Mr. J. T. Wood pointed out that Dr. Parker was officiating as Secretary for the last time and that the success and growth of the I. A. L. T. C. during the past 14 years had been largely due to his work. It was proposed that a hearty vote of thanks be given to Dr. Parker on this occasion. This was seconded by Professor Procter and passed with acclamation. Dr. Parker replying stated that the work involved in connection with the Association had always been a labour of love and it was a source of great satisfaction to him that the Association which he had helped to form in London in 1897, which then only numbered 27 members, now had a membership of 415, and he trusted that not only would the Association grow in numbers but that the work done by the members would be greater and of more value and that the Association would become more intimately connected with and appreciated by the leather trade by reason of the quality of the work which it carried out. He trusted that the members would shew their further interest by assembling in large numbers at the next Conference to be held in London in 1912. He thanked the members of the I. A. L. T. C. one and all for the continued support they had given him and for the assistance he had always

received from all his colleagues, and hoped that they would give the same sympathetic help to his successor, Dr. Stiasny. The members then separated.

Professor H. R. Procter,
The President.

Dr. J. Gordon Parker,
Hon. Gen. Secretary.

Social Functions.

The members of the I. A. L. T. C. who had reached Paris on Sunday the 18th September, assembled in the Palais D'Orsay Hotel at 9 p. m. and were received by the President of the French Section, accompanied by Mr. Jules Prévot, Corresponding Secretary and Mr. U. J. Thuan, Honorary Secretary, the President of the Federation of Tanners of Paris, Mr. Jossier, and the President of the Federation of Leather Merchants, Mr. Louis Cerf, who welcomed the delegates to France. Professor Procter suitably replied and the assembly were then invited to partake of light refreshments.

On Tuesday, the 20th September, at the invitation of the French Section of the I. A. L. T. C., the members were taken in a procession of Motor cars to Versailles where, in the Trianon Palace Hotel they were received by Mr. Edouard Roy, the President of the French Extract Manufacturers Federation, who had provided luncheon. Mr. Roy was supported by Messrs. Placide Peltreanu, President of the United Federation of French Tanners, Lanier, Jossier, Petitpont and Cerf. Professor Meunier proposed the Toast, The Federation of Extract Manufacturers of France including the name of the President, Mr. Ed. Roy, who suitably replied, who afterwards proposed the health of his guests, coupling with it the names of Professors Procter, Becker, Lepetit and Parker. Professor Becker suitably responded. Mr. Placide Peltreanu brought the Toast list to a conclusion, thanking the President of the Extract Manufacturers Federation and the members of the same for their cordial reception.

After lunch the members then inspected the Palace of Versailles under the guidance of the Keeper of the Palace, Mr. Jules Ottenheim, and walked through the beautiful grounds of the Palace, also inspecting the Little Trianon, returning to Paris by motors in the afternoon. The whole arrangements, as usual were most admirably carried out.

On Thursday afternoon the members adjourned to the Courtyard of the Sorbonne and were photographed.

On Thursday evening the 22nd September, the members were invited to a Banquet in the Pré Catelan by the Syndicat Général des Cuirs et Peaux de France. Cook's Motor Busses met the members at the Station and conveyed them to the Restaurant where they were received by Mr. Placide Peltreanu and the Presidents of the other Federations. Some 300 members and guests sat down to the Banquet. The tables were beautifully decorated and a string band played, French, German, English and American airs. Professor Haller presided at the Banquet supported by Mr. Placide Peltreanu and Presidents of the several Federations together with a number of other official personages. Among the distinguished guests invited to meet the members of the I. A. L. T. C. were the President of the Municipal Council,

the Director General of Customs, the President of the Tribunal of Commerce, the President of the Chamber of Commerce, the Director of the Ministry of Commerce, Professor of the Faculty of Science, Legal Adviser of the Syndicat Général, the Director of the Pasteur Institute, the President of the Jury of the Brussels Exhibition, the Chief Chemist of the Equipment Department of the Army, and the Presidents of the various leather and allied Federations. The speakers included Mr. Placide Peltureau, the President of the General Syndicate of Tanners and Leather Manufacturers of France, who proposed the Toast of the I. A. L. T. C., tracing the important work that had been done since the foundation of the Association in London in 1897; he referred to the various researches and investigations carried out by its members and the value of their application in practical leather manufacture. This Toast was replied to by Professor Procter, President of the I. A. L. T. C. Professor Vignon, the Director of the French Tanning School, was the next speaker, and he was followed by Dr. Lepetit who thanked the Syndicat Général and its President Mr. Placide Peltureau for the cordial reception and the kind words he had spoken, and proposed success to the leather syndicates of France. Mr. Placide Peltureau replied and at the same time proposed the health of the Chairman of the Banquet, Professor Haller, Member of the Academy and Professor of Organic Chemistry of the University of Paris. Professor Haller in replying thanked the Assembly for their kind reception and referred to the difficulties connected with the science of leather manufacture, to the complexity of the materials used viz., raw hide on the one hand and tannin on the other, both of which were extremely difficult materials to work with on account of their very complicated nature.

Members then adjourned to the Reception Rooms and partook of coffee etc., returning to Paris about 11 o'clock by Motor Cars.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Offizielles Protokoll der X. Konferenz des Internationalen Vereines der Lederindustrie-Chemiker, Paris, 19.—22. September 1910.

Erste Sitzung, Montag, 19. September 1910.

Die Konferenz wurde um 9 Uhr unter dem Vorsitze von Prof. H. R. Procter in dem Hörsaal für Chemie der Sorbonne, der Universität von Paris eröffnet. Prof. L. Meunier hiess die Konferenz im Namen der Französischen Sektion in aller Form in Paris willkommen und drückte gleichzeitig seine Befriedigung darüber aus, dass die Zahl der Anwesenden grösser wäre wie bei jeder früheren Konferenz. Er sprach die Hoffnung aus, dass die Beratungen der Konferenz wertvolle Resultate zeitigen möchten, und gab seiner Freude Ausdruck, dass Mitglieder und Gäste aus weiter Ferne gekommen wären um an der Konferenz teilzunehmen, dass alle Sektionen vertreten wären und sogar Abgeordnete von den Vereinigten Staaten von Amerika erschienen

wären. Der Präsident dankte Herrn Prof. Meunier und der Französischen Sektion für ihren herzlichen Willkommens-Gruss.

Der Präsident gab dann bekannt, dass die Seymour-Jones-Medaille nebst Geldpreis Herrn Dr. W. Fahrion zuerkannt worden wäre für seine Arbeiten über die Theorie der Lederbildung. Die Medaille wurde an Herrn Prof. Becker als dem Präsidenten der Deutschen Sektion übergeben, der es übernahm dieselbe Herrn Dr. Fahrion zu überbringen.

Das Protokoll der vorhergegangenen Konferenz in Brüssel, das schon im Collegium veröffentlicht worden war, wurde alsdann von dem Präsidenten unterzeichnet und dadurch zur Urkunde gestempelt.

Der Ehren-Schatzmeister Prof. L. Meunier erstattete sodann den Rechenschafts-Bericht des Vereines unter Vorlage von Belegscheinen, Quittungen u. s. w. Die Herren Stettner und Prévot wurden zu Rechnungs-Prüfern ernannt und fanden die Kasse und Bücher in bester Ordnung.

Die korrespondierenden Sekretäre der verschiedenen Länder verlasen sodann ihre Berichte. Herr Prévot für Frankreich, Prof. Paessler für Deutschland, Herr Schorlemmer in Vertretung von Dr. Neuner für Oesterreich, Hauptmann Godfrind für Belgien, Herr Boegh für Skandinavien, Dr. Lepetit für Italien, Herr Griffiths für Amerika und Dr. Parker für die Britische Sektion.

Dr. Parker gab alsdann einen allgemeinen Bericht über den Verein und stellte fest, dass am 1. Januar 1910 die Zahl der ordentlichen Mitglieder des Vereines 211, der ausserordentlichen Mitglieder 164 gewesen wäre, insgesamt also 375 Mitglieder. Seit jener Zeit wären 44 neue Mitglieder, ordentliche und ausserordentliche, dem Vereine beigetreten, 2 Mitglieder hätten ihren Austritt erklärt und 3 Mitglieder sind gestorben. Die Gesamtmitgliederzahl, ordentliche und ausserordentliche, belaufe sich daher jetzt auf 414.

Der Präsident dankte im Namen der Konferenz den verschiedenen Berichterstatlern und lenkte die Aufmerksamkeit auf die Tatsache, dass zehn Jahre vorher die Konferenz ebenfalls in Paris getagt habe unter der Präsidentschaft des verstorbenen Herrn Ferd. Jean. Er nahm Bezug auf die verdienstliche Tätigkeit, die Herr Jean für die Wissenschaft und zum Nutzen für die Leder-Industrie entfaltet habe, und ersuchte die anwesenden Mitglieder sein Andenken durch Erheben von den Sitzen zu ehren.

Herr Karl Schorlemmer der Redakteur des Collegiums berichtete, dass Herr Prof. Becker und er mehrere Unterredungen mit Herrn Dreyfuss gehabt haben, und dass diese Aussprache zu einem bestimmten Abkommen mit diesem Herrn in Bezug auf die zukünftige Herausgabe des Collegiums geführt hätten. Man wäre übereingekommen, dass das Collegium regelmässig wöchentlich 8 Seiten stark herausgegeben werden solle, und dass es ausserdem 6mal im Jahr noch 4 Seiten mehr ohne besondere Kosten für den Verein enthalten dürfe, dass es im übrigen aber dem Exekutiv-Komitee überlassen bleiben solle, die Kosten für Extra-Arbeit und für eine weitere Vergrösserung des Collegiums selbst aufzubringen. Herr Prof. Becker führte zu diesem Punkte noch aus, dass das Exekutiv-Komitee nun noch ein Redaktions-Komitee zur Unterstützung für Herrn Schorlemmer eingesetzt habe und schlug vor, dass Herrn Schorlemmer für seine Tätigkeit während der letzten

zwei Jahre ein herzliches Dankesvotum ausgebracht werde. Dies wurde von Herrn Dr. Parker unterstützt und einstimmig von der Konferenz angenommen.

Nächste Konferenz. Herr J. T. Wood, der Präsident der Britischen Sektion, lud in aller Form den I. V. L. I. C. ein seine nächste Konferenz im Jahre 1912 in London abzuhalten. Herr Prof. Becker stellte den Antrag, dass die Einladung, die Herr Wood im Namen der Britischen Sektion überbracht habe, angenommen werde. Dies wurde von Herrn Prof. Meunier unterstützt. Herr Prof. B. Kohnstein lud im Namen der Oesterr.-Ung. Sektion ein, die Konferenz in Wien stattfinden zu lassen. Die Konferenz entschied, dass die Einladung der Britischen Sektion angenommen werde, sprach aber zugleich der Oesterr.-Ung. Sektion und Herrn Prof. Kohnstein für ihre gütige Einladung besten Dank aus und gab der Hoffnung Ausdruck, dass es möglich sein werde eine Konferenz in Wien bei späterer Gelegenheit abhalten zu können.

Präsident. Herr Dr. J. Gordon Parker wurde alsdann zum Präsidenten ernannt mit Beginn seiner Tätigkeit vom 1. Januar 1911 ab. Herr Prof. Meunier wurde zum Ehren-Schatzmeister wiedergewählt, und auf Antrag von Herrn Dr. R. Lepetit mit Unterstützung von Herrn Prof. Becker, wurde Herr Prof. Dr. Edmund Stiasny zum Ehren-Generalsekretär ernannt. Die vorstehenden Wahlen wurden von der Konferenz bestätigt.

Herr Dr. Parker stellte im Namen des Exekutiv-Komitees und nach ausführlicher Begründung den folgenden Antrag: „Das Exekutiv-Komitee soll aus 6 ordentlichen Mitgliedern bestehen, dem Präsidenten, den 2 Vize-Präsidenten, dem Ehren-Generalsekretär, dem Ehren-Schatzmeister und dem Ehren-Redakteur, aber in Ergänzung hierzu soll jede Sektion, die wenigstens 10 Mitglieder hat, einen Vertreter als beratendes Mitglied zu dem Exekutiv-Komitee ernennen, keine Sektion aber darf durch mehr als 3 Mitglieder vertreten sein. Die Mitglieder einer Sektion, die wählen, müssen nicht alle ordentliche Mitglieder sein, aber der zum Exekutiv-Komitee gewählte Vertreter muss ein ordentliches Mitglied sein.“ Dies wurde einstimmig angenommen.

Der Bericht der Kommission, die auf der Brüsseler Konferenz eingesetzt worden war zur Bearbeitung der Frage der Statuten und der Methoden des Vereins, und die aus den Herren Haenlein, Appellius und Sluyter bestand, wurde alsdann von dem Ehren-Generalsekretär vorgelegt. Dieser Bericht war in Deutsch abgefasst worden. Herr Prof. Becker beantragte, dass ein kleines Komitee gewählt werde, bestehend aus den Herren Dr. Parker, Dr. Stiasny und Thuau, dem die Aufgabe zufallen solle, die Vorschriften in 3 Sprachen zu übersetzen und dies bis Ende des Jahres zu bewerkstelligen, sodass sie in Form einer Broschüre herausgegeben und den Mitgliedern zugestellt werden könnten, damit jedes Mitglied ein Exemplar der Statuten und der offiziellen Analysen-Methoden des Vereines in handlicher Form besitze, ferner, dass das Exekutiv-Komitee ermächtigt werden solle, das notwendige Geld für den Druck dieser Broschüren aus der Kasse anzuweisen. Ein Dankesvotum für die Herren Haenlein, Appellius und Sluyter wurde von der Konferenz angenommen.

Herr Dr. Parker stellte den Antrag, dass Berichte eines Komitees oder von Kommissionen, die von den einzelnen Sektionen ernannt worden

wären, abgefasst von Mitgliedern der eigenen Sektion, vor ihrer Veröffentlichung entweder einer Versammlung der Sektion mitgeteilt werden sollten, oder falls dies nicht möglich sein sollte, dass der Bericht dem Präsidenten der Sektion vor der Veröffentlichung übergeben und von diesem genehmigt und unterzeichnet werden müsste. Dieser Antrag wurde von Herrn Prof. Becker unterstützt. Dieser Punkt gab Anlass zu einer ausgedehnten Diskussion. Der Grund zur Einbringung dieses Antrages war, widersprechende Berichte im Collegium zu vermeiden und den Wert solcher Kommissions-Arbeiten noch zu vergrössern.

Hierauf hiess der Präsident im Namen der Konferenz Herrn Griffiths als offiziellen Vertreter des Vereines Amerikanischer Leder-Industrie-Chemiker willkommen und drückte seine Befriedigung darüber aus, dass auch Herr Alsop anwesend wäre in seiner Eigenschaft sowohl als Mitglied des Amerikanischen Vereines wie auch als Mitglied des I. V. L. I. C., und gab der Hoffnung Ausdruck, dass die beiden Vereine zusammen arbeiten möchten zum Wohle für unsere Industrie. Herr Griffiths antwortete in angemessener Weise im Namen des Herrn Alsop und für sich selbst.

Herr Arnold Seymour-Jones gab dem Wunsche einiger Mitglieder Ausdruck, dass das Collegium vervollkommen werden möchte, und regte eine Vergrösserung, Vermehrung des Referatenteiles sowie mehrere andere Verbesserungen an. Der Präsident wies darauf hin, dass sich das Exekutiv-Komitee mit dieser Sache schon beschäftigt habe, und dass es nicht gut angängig wäre, diese Angelegenheit in der offenen Konferenz zu besprechen. Er hob hervor, dass man die Sache nicht aus dem Auge lassen werde, aber da das Collegium nicht Eigentum des I. V. L. I. C. allein wäre, so könne man mit Aenderungen und Verbesserungen nur langsam vorwärts schreiten. Auf Antrag des Herrn Dr. Lepetit hin, der von Herrn Professor Stiasny unterstützt wurde, wurde das Exekutiv-Komitee ersucht, sich mit der Sache ernstlich zu befassen, auch wurde die Angelegenheit für die Zukunft vollständig dem Ermessen des Exekutiv-Komitees überlassen.

Hiermit schloss der geschäftliche Teil der Tagesordnung.

Prof. Becker stellte alsdann den Antrag, dass ein herzliches Dankesvotum Herrn Prof. H. R. Procter ausgedrückt werde für die grossen Dienste, die er dem Vereine als Vorsitzender des Exekutiv-Komitees während der letzten zwei Jahre geleistet habe, und gab der Hoffnung Ausdruck, dass seine Dienste und Ratschläge noch lange dem Vereine zur Verfügung stehen möchten. Dieser Antrag wurde unterstützt und mit grossem Beifall angenommen.

Die Konferenz vertagte sich sodann bis zum Nachmittag.

Nachmittags-Sitzung. Technischer Teil.

Prof. Procter nahm als Vorsitzender der Internationalen Kommission Bezug auf seinen im Collegium bereits veröffentlichten Bericht und gab einen kurzen Ueberblick über die Punkte, die noch eine Diskussion erforderten. Prof. Paessler gab einen Ueberblick über die Resultate der Deutschen Kommission und sprach sehr zu Gunsten der Zeuthen'schen Methode. Diese Methode habe in Deutschland ausserordentlich gute Resultate ergeben und er sei der Meinung, dass dieselbe die Analysen-Methode vereinfache und dass ihre Annahme eine Vereinfachung bedeuten würde, sowie dass man gleichzeitig

über die Schwierigkeit des Auswaschens des Hauptpulvers hinaus kommen werde. Herr de la Bruère nahm Bezug auf die Resultate der Französischen Kommission und wies darauf hin, dass die Resultate dieser Kommission, die von verschiedenen Chemikern erhalten worden wären, welche genau nach der offiziellen Methode gearbeitet hätten, befriedigende wären. Prof. Paessler stellte alsdann den Antrag, dass die Internationale Kommission die Zeuthen'sche Methode prüfen und der nächsten Konferenz darüber berichten solle und ferner, dass in der Zwischenzeit die Verwendung von trockenem, schwach chromiertem Hauptpulver für die Zeuthen'sche Methode erlaubt sein solle. Dies wurde von Herrn Prof. Becker unterstützt. Eine lange Diskussion schloss sich hieran an, an welcher viele Mitglieder teilnahmen. Dr. Parker sprach im Namen der Britischen Sektion und stellte fest, dass sie sicherlich niemals zu einem trockenem chromierten Hauptpulver zurückgehen würden, da dies unter den gegenwärtigen Umständen bedeuten würde, dass alle Chemiker von einer Bezugs-Quelle abhängig wären. Dies wurde von Herrn Dr. Turnbull unterstützt. Prof. Paessler wies darauf hin, dass andere Fabrikanten dieses Hauptpulver leicht herstellen könnten, sowohl in Amerika, England oder auch in anderen Ländern, aber da er sehe, wie sehr verschiedene Mitglieder einer Aenderung abgeneigt wären, so ziehe er den letzten Teil seines Antrages zurück. Es wurde darauf beschlossen, dass die Internationale Kommission ersucht werden möchte, die Zeuthen'sche Methode zu prüfen und sobald wie möglich darüber zu berichten. Hierfür traten Dr. Auerbach, Dr. Jablonsky und andere ein und der Antrag wurde schliesslich einstimmig angenommen.

Prof. Procter kündigte an, dass er wünsche, den Vorsitz der Internationalen Kommission niederzulegen, deshalb weil viele der Mitglieder die Arbeiten nicht gemacht hätten, um deren Ausführung er sie ersucht habe, und weil daher die meiste Arbeit auf seine eigenen Schultern gefallen wäre; von 12 Mitgliedern hätten ihn nur 2 oder 3 durch Mitarbeit unterstützt. Prof. Procter wurde von allen Seiten ersucht, sich die Sache nochmals zu überlegen, und es wurde darauf hingewiesen, dass die Tatsache, dass er der Vorsitzende einer Kommission wäre, derselben den Stempel der Genauigkeit und Zuverlässigkeit aufdrücke. Die Konferenz vertagte sich um 5½ Uhr.

Dienstag, 20. September, vormittags.

Nachdem das Protokoll über die Sitzungen des vorhergegangenen Tages gelesen und genehmigt worden war, ging man zur Beratung der Gerbstoff-Analysen-Methode über. Prof. Procter schlug vor, dass in Paragraph 7 der Vorschriften die Worte „in einem leinenen Tuche“ ausgelassen werden sollten, damit auch andere Methoden zum Auswaschen erlaubt wären. Dieser Vorschlag wurde von Dr. Parker unterstützt und einstimmig angenommen. Die Paragraphen 1 bis 5 bleiben unverändert.

Paragraph 6. Prof. Stiasny stellte den Antrag, dass alle Lösungen einmal filtriert werden müssen, wenn sie dann noch nicht klar sind, müssen sie so lange filtriert werden bis sie absolut klar erscheinen, sowohl im auffallenden als auch im durchfallenden Lichte. Dies wurde von Herrn Dr. Parker unterstützt, und nach kurzer Diskussion einstimmig angenommen.

Paragraph 7. Herr Godfrind wies darauf hin, dass der Ausdruck „von wolliger Beschaffenheit“ nicht klar genug wäre, und schlug vor, dass der Ausdruck abgeändert werden möchte in „faserig“. Im Englischen „fibrous“, im Französischen „fibreuse“ und im Deutschen „faserig“. Dies wurde von Prof. Becker unterstützt und angenommen.

Dr. Turnbull stellte den Antrag, dass der zulässige Wassergehalt eines Hautpulvers von 12 auf 14% erhöht werden solle, und hob hervor, dass man selten Hautpulver erhalten könne, das weniger als 12% Feuchtigkeit enthalte, sondern dass der Feuchtigkeitsgehalt gewöhnlich zwischen 12 und 13% oder zwischen 12 und 14% schwanke; er rate deshalb, dass man die Vorschriften dahin abändern solle, dass das Hautpulver nicht mehr als 14% Feuchtigkeit enthalten dürfe, anstelle von 12%. Dies wurde von Herrn Boegh unterstützt und angenommen.

Paragraph 8. Dr. Lepetit stellte den Antrag, dass alle Auszüge gebrauchter Gerbmateriale sowie gebrauchte Gerbebrühen durch Eindampfen im Vakuum konzentriert werden sollten und nicht durch Kochen an freier Luft. Dies wurde von Prof. Schneider unterstützt und nach längerer Diskussion zur Abstimmung gebracht. 23 Stimmen waren dafür und 21 dagegen.

Dies wurde als unbefriedigende Abstimmung angesehen; Prof. Becker stellte daher den Antrag und wurde von Prof. Meunier darin unterstützt, dass man die Entscheidung dieser Angelegenheit der Internationalen Kommission überlassen solle. Man schritt zu einer zweiten Abstimmung und es wurde einstimmig beschlossen, dass die Entscheidung dieser Angelegenheit der Kommission überlassen bleiben solle. Dr. Lepetit und Prof. Schneider willigten beide ein und zogen mit Genehmigung der Versammlung ihren ursprünglichen Antrag wieder zurück. An den übrigen Paragraphen wurde nichts geändert.

Mittwoch, den 21. September.

Nach Verlesung des Protokolls über die Sitzung vom Tage zuvor und nach dessen Genehmigung gab Herr Alfred Seymour-Jones einen vorläufigen Bericht über die Arbeiten der Kommission, die in Brüssel ernannt worden war zwecks Studium der Konservierung und Desinfektion von Häuten und Fellen. Herr Seymour-Jones berichtete, dass einige 30 Herren der Kommission beigetreten wären, die so ziemlich alle Länder der Welt vertreten würden, und dass eine Menge sehr wertvoller Berichte schon gesammelt worden wären in Bezug auf die in den verschiedenen Ländern angewandten Methoden. Viele wertvolle Vorschläge wären schon gemacht worden in Bezug auf Verbesserungen der bis jetzt angewandten Methoden, und angestrebt werde eine Verbreitung unserer Kenntnisse über den Schaden und die Verluste, die zur Zeit durch Vernachlässigung der elementarsten Grundsätze der Konservierung und Desinfektion verursacht würden. Herr Seymour-Jones nahm Bezug auf die Folgen des Milzbrandes, auf die Frage von Krankheiten in verschiedenen Häuten und Fellen und auf die Plage der Dasselfliege. Er gab einen Ueberblick über die Arbeiten, die in England und anderen Ländern schon geleistet worden waren und bemerkte, dass der ausführliche Bericht der Kommission vorerst noch nicht veröffentlicht werden könne, und dass es nötig wäre, dass

der Verein noch eine weitere Geldsumme bewillige, damit, wenn die Arbeit vollendet wäre, ein Auszug aus dem Bericht veröffentlicht und durch die ganze Welt verschickt werden könne. Prof. Becker schlug vor, dass man der Kommission weitere Mittel zur Verfügung stellen möchte und dass deren Betrag dem Exekutiv-Komitee überlassen bleiben solle. Dies wurde von Prof. Meunier unterstützt und angenommen. Der wertvolle Inhalt des Berichtes hatte bedeutendes Interesse erregt.

Herr Dr. Abt berichtete über interessante Ergebnisse seiner Arbeiten, die er bei der Untersuchung sogenannter „Salzflecken“ ausgeführt hatte und wies darauf hin, dass viele dieser Flecken weder direkt noch indirekt durch das Salz verursacht würden, sondern in vielen Fällen der Einwirkung von Enzymen und Fermenten auf das Haemoglobin des Blutes zuzuschreiben wären. Dr. Parker erklärte den Verlust, der entstehe, selbst bei englischen Markthäuten, durch die Nachlässigkeit im Handelsverkehr. Die Häute würden häufig zu lange aufbewahrt, ehe sie zu dem Gerber kämen, und sehr oft ohne jedes Konservierungsmittel, und wenn man dies auch durch eine oberflächliche Prüfung nicht feststellen könnte, so hätten dennoch die Fäulnis-Bakterien bereits ihre Arbeit begonnen, und ein beträchtlicher Verlust an Hautsubstanz trete in den Weichen und Aeschern der Gerber auf. Er sei der Meinung, dass, wenn der I. V. L. I. C. praktischen Problemen dieser Art mehr Aufmerksamkeit schenke, dies für die Industrie von grösserem Wert wäre, wie die endlose Diskussion über die Einzelheiten analytischer Methoden und über die Reinheit des Hautpulvers; er halte diese Frage der Konservierung von Häuten und Fellen für eine der wichtigsten, der ein Chemiker und ein Bakteriologe seine Zeit widmen könne. Diese Ansicht wurde noch von anderen Rednern geteilt und ein herzliches Dankesvotum wurde Herrn Seymour-Jones ausgesprochen für seine bis jetzt geleistete Tätigkeit.

Dr. Parker sprach über die Frage der Kontrolle der Aescherbrühen und berichtete kurz über die Arbeiten, die nach dieser Richtung hin bis jetzt ausgeführt worden waren, er betonte die Notwendigkeit, dass die Chemiker ihre Aufmerksamkeit auf die Erhaltung der Hautsubstanz während der ersten dem Gerbprozess vorangehenden Prozesse lenken würden und schlug vor, dass man eine zuverlässige Methode zur Kontrolle der Aescherbrühen und zur Feststellung des Verlustes an Hautsubstanz ausarbeiten solle. Herr Wood schloss sich dieser Ausführung an, und auf Antrag von Prof. Becker, der von Herrn Dr. Lepetit unterstützt wurde, wurden die Herren Wood und Parker zu Referenten ernannt, mit dem Auftrage, auf der nächsten Konferenz einen Bericht über diese Angelegenheit zu erstatten.

Leder-Analyse. Prof. Paessler nahm Bezug auf die Abhandlung, die von Herrn Dr. Sichling über die Analyse des Leders im Collegium veröffentlicht worden war, und schlug vor, dass die Methode, wie sie von dem verstorbenen Prof. von Schroeder festgelegt worden wäre, als offizielle Methode angenommen werde. Dr. Parker vertrat die Ansicht, dass es besser wäre, die Sichling'sche Abhandlung Paragraph für Paragraph durchzugehen und durchzusprechen, um zu sehen, ob nicht Aenderungen oder Verbesserungen eingeführt werden sollten. Dies wurde von Herrn Schorlemmer unterstützt und eine Diskussion über den Paragraph 1, betr. die Musternahme für die

Analyse, begonnen. Dies rief eine lange Diskussion hervor und zeigte, dass eine grosse Meinungsverschiedenheit unter den Mitgliedern bestand und zwar 1. darüber, von welchem Teile der Haut man das Leder für die Analysen nehmen solle, und 2. über die Methode, nach der das Muster in geeigneter Weise für die Analyse zerkleinert werden solle; es wurde bald klar, dass man auf diese Weise zu keinem endgültigen Entschluss kommen könne. Es wurde daher von Prof. Meunier mit Unterstützung des Herrn Godfrind beantragt, dass eine Kommission ernannt werden sollte zum Studium der Frage der Leder-Analyse, und dass diese Kommission über ihre Resultate sobald wie nur irgend möglich an das Exekutiv-Komitee berichten sollte; ferner, dass das Exekutiv-Komitee ermächtigt werden solle, falls es die Ergebnisse dieser Kommission billigen würde, die vorgeschlagene Methode als offizielle Methode anzunehmen, und dass dieselbe die offizielle Methode des I. V. L. I. C. werde, sobald sie im Collegium mit Genehmigung des Exekutiv-Komitees veröffentlicht worden wäre. Die folgenden Herren wurden zu Mitgliedern dieser Kommission ernannt:

Deutschland: die Herren Appellius, Jablonski und Paessler.

Belgien: die Herren Godfrind und Sody.

England: die Herren Turnbull und Arnold Seymour-Jones.

Oesterreich: Herr Kohnstein.

Vereinigte Staaten von Amerika: Herr W. K. Alsop.

Italien: Herr Baldracco.

Dänemark: Herr Boegh.

Frankreich: die Herren Meunier, Thuan, Dacosta und Jouve.

Prof. Kohnstein wurde zum Vorsitzenden ernannt.

Herr Thuan erklärte dann seine Methode zur Bestimmung des Stickstoffes unter Vorführung seines Apparates; er benutzt dazu die Volumetrische Methode, wie sie zur Bestimmung von Stickstoff in anderen organischen Körpern Verwendung findet. Die Konferenz dankte Herrn Thuan für seine Ausführungen, und verwies nach einer Diskussion die Angelegenheit an die Kommission für die Leder-Analyse, die die Methode neben den anderen zur Zeit bestehenden Methoden prüfen solle.

Donnerstag, den 22. September.

Nach Verlesung und Genehmigung des Protokolls über die Sitzung des vorhergegangenen Tages, schnitt Prof. Procter die Frage der Bestimmung der Farbe in Gerbmateriale und Extrakten an und hob hervor, dass wenn auch die zur Zeit in Anwendung befindliche Methode, nämlich das Lovibond Tintometer ausgezeichnete Resultate bei einem und demselben Extrakte gäbe, die Resultate dennoch zuweilen irreführend wären, und er der Ansicht sei, dass die Methode nicht das wäre, was wünschenswert sei. Er nahm Bezug auf seine Abhandlung über diesen Gegenstand im Collegium und schlug vor, dass man in Zukunft das Colorimeter verwenden solle, dass aber bis zur nächsten Konferenz, um einen plötzlichen Wechsel zu vermeiden, alle Chemiker die Tintometer-Resultate wie vorher anführen sollten, aber auch die Farben-Messung mit Hilfe des Colorimeters in ihrem Berichte aufführen möchten, damit die Gerber und andere Interessenten mit den neuen und genaueren Zahlen vertraut würden. Man könne dann die Angelegenheit auf der nächsten

Konferenz weiter besprechen, und die Methode zur offiziellen erheben, falls es wünschenswert erscheinen sollte. Der Vorschlag des Präsidenten wurde von der Konferenz angenommen und die Mitglieder wurden ersucht sobald wie möglich damit zu beginnen, die Zahlen nach beiden Methoden in ihrem Berichte anzuführen.

Das Musterziehen von Extrakten und Gerbmaterialeien.

Dr. Parker berichtete über diesen Gegenstand und wies darauf hin, wie unbefriedigend die zur Zeit in Verwendung befindlichen Methoden wären und dass die zur Zeit bestehenden Vorschriften nicht gut auszuführen wären. So würden unsere Vorschriften dahin lauten, dass ein Boden der Fässer entfernt werden müsse. Dies hätte sich in vielen Fällen als nicht durchführbar erwiesen. Dr. Lepetit lenkte die Aufmerksamkeit auf den Bericht, den er über diese Sache veröffentlicht habe, und auch auf die Vorschriften des Vereines der Amerikanischen Leder-Industrie-Chemiker. Nach längerer Diskussion wurden die Herren Parker und Lepetit ermächtigt Regeln für das Musterziehen aufzustellen an Hand der amerikanischen Vorschriften und von Lepetit's Veröffentlichung, und dieselben dem Exekutiv-Komitee zu unterbreiten, damit sie den Vorschriften einverleibt werden könnten, die anfangs 1911 herausgegeben werden sollen.

Bei Besprechung dieses Punktes erschien Prof. Haller, Professor der organischen Chemie an der Sorbonne, der Universität von Paris, in der Versammlung, dessen Güte der Verein die Benutzung des Hörsaales, in welchem die Konferenz stattfand, verdankte. Prof. Procter drückte im Namen der Konferenz Herrn Prof. Haller tiefgefühlten Dank des I. V. L. I. C. für seine Güte aus und auch dafür, dass er den I. V. L. I. C. bei seinen Beratungen mit seiner Anwesenheit beehre. Dies wurde von der Konferenz mit lebhaftem Beifall begleitet und Herr Prof. Haller antwortete in angemessener Weise.

Die Bestimmung von Schwefelsäure in Leder.

Dr. Parker berichtete darüber, wie unbefriedigend die zur Zeit üblichen Methoden zur Bestimmung freier Schwefelsäure bei gewissen Ledern wäre, und führte aus, dass in manchen Fällen, wo Schwefelfarbstoffe verwendet worden wären, es unmöglich sei, genaue Resultate mit irgend einer der bekannten Methoden zu erhalten. Die derzeitigen Methoden wären vollständig zufriedenstellend bei ungefärbten Ledern, doch wäre die Möglichkeit gegeben, dass sich ein Irrtum in der Analyse einschleiche, durch die Verwendung solcher Schwefelfarbstoffe, wie auch durch die Verwendung sulfittierter Extrakte. Diese Frage rief eine lebhafte Debatte hervor. Prof. Meunier vertrat die Meinung, dass die Methoden befriedigend wären, aber Dr. Parker's Ansicht wurde von Prof. Procter und Anderen unterstützt, und Prof. Procter führte einen Fall an, der ihm selbst vorgekommen war. Dieser Punkt wurde ebenfalls der Kommission für die Leder-Analyse überwiesen.

Auf Anregung von Prof. Stiasny wurde die Frage der Prüfung auf eine Verfälschung von Gerbextrakten aufgeworfen, und schlug er vor, dass ein kleines Komitee ernannt werden möchte, das diese Angelegenheit gründlich prüfen und der nächsten Konferenz darüber berichten solle. Prof. Stiasny wurde zum Vorsitzenden dieser Kommission und die Herren Prof.

Schneider, Dr. Pollack, Dr. Lepetit wurden zu Mitarbeitern ernannt. Der Präsident sprach die Hoffnung aus, dass auch noch andere Mitglieder dieses Komitee so weit wie möglich unterstützen möchten.

Prof. Meunier sprach hierauf über die Resultate seiner ausgedehnten und sorgfältigen Untersuchungen über die Bildung und die Eigenschaften der Emulsionen und nahm Bezug auf die Abhandlung die er schon im Collegium veröffentlicht hat; ferner wies er auf manche andere interessanten Tatsachen hin, die er zu gleicher Zeit wahrgenommen habe. Die Konferenz sprach Herrn Prof. Meunier für seine Arbeiten über diesen Gegenstand ihren Dank aus.

Zu der Frage der Bestimmung von Säuren in Gerbebrühen berichtete Prof. Procter, dass in seinem Laboratorium ein ganz bedeutender Aufwand von Zeit und Mühe diesem Gegenstande gewidmet worden wäre, besonders von Herrn Arnold Seymour-Jones, und beantragte, dass eine Kommission zwecks Studium dieser Frage ernannt werden möchte. Prof. Procter wurde zum Referenten über diesen Punkt gewählt, und die Herren Arnold Seymour-Jones und Wood als Mitarbeiter.

Prof. Paessler berichtete über Reißfestigkeits-Bestimmungen bei Riemenleder und hob hervor, dass keine offizielle Methode bestehe zur Prüfung derselben mit einiger Zuverlässigkeit. Dieser Gegenstand wurde ebenfalls der Kommission für die Leder-Analyse überwiesen. Hiermit war der technische Teil der Tagesordnung erledigt.

Herr Godfrind brachte dann zur Sprache, dass es unmöglich wäre, die Konferenzen wie seither weiterzuführen, und schlug vor, dass der I. V. L. I. C. sich in zwei Teile teilen und öfters Zusammenkünfte abhalten solle. Dieser Vorschlag fand keine Unterstützung, doch stellte Prof. Becker den Antrag und wurde von Dr. Lepetit darin unterstützt, dass diese Angelegenheit dem Exekutiv-Komitee zur Erwägung überwiesen werden möchte, da man der Meinung sei, dass die Art und Weise, wie man die Konferenz leite, noch verbessert werden könne, damit noch mehr praktische Arbeit geleistet werden möchte. Dies wurde einstimmig angenommen.

Es wurde beschlossen, dass die schon bestehende Kommission für die Gerbstoff-Analysenmethode wieder ernannt werden solle, und dass an Stelle von denjenigen, die aus der Kommission auszutreten wünschten, die betr. Sektion deren Nachfolger ernennen solle. Diejenigen Mitglieder der alten Kommission, die anwesend waren, beschlossen eine Versammlung abzuhalten ehe sie Paris verliessen, um die Grundlinien für ihre Arbeiten festzulegen. Als besonderen Punkt, der geprüft werden solle, wurde die Zeuthen'sche Methode aufgestellt.

Dr. Parker brachte im Namen der Konferenz das Gefühl der Dankbarkeit zum Ausdruck, das sie alle für die Französische Sektion hegten, für die bewundernswerten Anordnungen, die für die Abhaltung der Konferenz getroffen worden wären, und für die Freundlichkeiten und die Gastfreundschaft, welche den Mitgliedern von allen Seiten erwiesen worden wären; er hob ganz besonders die selbstlose und hingebende Tätigkeit der Herren Meunier und Thauau hervor und ersuchte die Konferenz, ihre Wertschätzung durch eine herzliche Beifallsbezeugung zum Ausdruck zu bringen.

(Schluss folgt.)

No. 433.

Collegium.

5. XI. 1910.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Offizielles Protokoll der X. Konferenz des Internationalen Vereines der Lederindustrie-Chemiker, Paris, 19.—22. September 1910.

(Schluss.)

Prof. Meunier antwortete und drückte gleichzeitig im Namen der Französischen Sektion den Dank aus den Herren Professoren Procter und Becker für ihre Unterstützung in der Führung und Leitung der Konferenz, sowie den Herren Dr. Lepetit und Parker für ihre Tätigkeit bei der Uebersetzung der Reden in die verschiedenen Sprachen. Diese Danksagung wurde mit grossem Beifall aufgenommen.

Prof. Becker sprach alsdann im Namen des I. V. L. I. C. und gab der Dankbarkeit Ausdruck, die jedermann für Herrn Prof. Procter hege für dessen selbstlose Dienste für die Lederindustrie während der letzten 40 Jahre, für die wertvolle Tätigkeit, die er entfaltet habe, und für seine Leistungen, die nicht nur der gesamten Lederindustrie, sondern besonders auch der wissenschaftlichen Seite derselben zu gute gekommen wären; er dankte Herrn Prof. Procter ferner für seine Dienste bei der Internationalen Kommission und als Präsident des I. V. L. I. C., ein Amt, das er schon zum zweitenmal bekleide, und gab der Hoffnung Ausdruck, dass er noch viele Jahre in bester Gesundheit erhalten bleiben möchte, um sein grosses Werk noch weiter führen zu können. Prof. Becker's Ausführungen wurden mit stürmischem Beifall aufgenommen. Prof. Procter antwortete und führte aus, dass es sein einziger Wunsch wäre, noch weiter arbeiten zu können zum Nutzen für die grosse Lederindustrie, in der er aufgewachsen wäre, und für die er die grösste Anhänglichkeit hege.

Herr J. T. Wood brachte zum Ausdruck, dass Herr Dr. Parker zum letzten Male sein Amt als Ehren-Generalsekretär ausübe, und dass der Erfolg und das Anwachsen des I. V. L. I. C. während der vergangenen 14 Jahre zu einem grossen Teile seiner Tätigkeit zuzuschreiben wäre. Es wurde beantragt, dass Herrn Dr. Parker ein herzliches Dankesvotum bei dieser Gelegenheit zum Ausdruck gebracht werde. Dieser Vorschlag wurde von Prof. Procter unterstützt und von der Versammlung mit grossem Beifall angenommen. Herr Dr. Parker antwortete und stellte fest, dass die Arbeit die mit seinem Ehrenamte im Vereine verbunden gewesen wäre, ihm immer eine angenehme Arbeit gewesen sei, und dass es eine grosse Befriedigung für ihn wäre, zu sehen, dass der Verein, den er im Jahre 1897 in London habe gründen helfen, und der damals nur 27 Mitglieder gezählt habe, jetzt eine Mitgliederschaft von 415 aufweise. Er gab der Hoffnung Ausdruck, dass der Verein nicht nur

an Zahl seiner Mitglieder wachse, sondern dass auch die Arbeit, die von den Mitgliedern geleistet werde, sowohl an Ausdehnung wie auch an Wert zunehme, und dass der Verein sich immer enger mit der Lederindustrie verbinden und immer mehr von derselben geschätzt werden möchte, eben wegen der Qualität seiner Arbeit, die er leiste. Er sprach den Wunsch aus, dass die Mitglieder ihr weiteres Interesse an dem Vereine dadurch bezeigen möchten, dass sie sich in grosser Zahl auf der nächsten Konferenz, die im Jahre 1912 in London abgehalten werde, einfinden möchten. Er dankte allen Mitgliedern des I. V. L. I. C. für ihre immer bewiesene Unterstützung und für den Beistand, der ihm von allen Seiten von seinen Kollegen geleistet worden wäre, und sprach die Hoffnung aus, dass die Mitglieder dieselbe bereitwillige Hülfe auch seinem Nachfolger, Herrn Prof. Stiasny, entgegenbringen möchten. Hierauf trennte man sich.

Prof. H. B. Procter,
Präsident.

Dr. J. Gordon Parker,
Ehren-Generalsekretär.

Gesellschaftlicher Teil.

Die Mitglieder des I. V. L. I. C., die sich bereits am Sonntag, den 18. September, in Paris eingefunden hatten, versammelten sich um 9 Uhr abends im Palais D'Orsay und wurden dort empfangen von dem Präsidenten der Französischen Sektion, begleitet von den Herren Jules Prévot, korrespondierender Schriftführer für Frankreich, und U. J. Thuau, Schriftführer der Französischen Sektion, ferner von dem Präsidenten der Gerbervereinigung von Paris, Herrn Jossier und dem Präsidenten des Vereins der Lederhändler, Herrn Louis Cerf, welche die Mitglieder in Frankreich willkommen hiessen. Prof. Procter antwortete in entsprechender Weise, worauf die Versammlung eingeladen wurde, einige Erfrischungen zu sich zu nehmen.

Am Dienstag, den 20. September, wurden die Konferenzteilnehmer auf Einladung der Französischen Sektion des I. V. L. I. C. in einer langen Reihe von Automobilen nach Versailles gefahren und dort im Trianon Palast-Hotel von Herrn Edouard Roy, dem Präsidenten des Vereines Französischer Extraktfabrikanten empfangen. Dieser Verein hatte zum Frühstück eingeladen. Herr Roy war umgeben von den Herren Placide Peltureau, dem Präsidenten des Zentral-Vereines Französischer Lederindustrieller, sowie Lanier, Jossier, Petitpont und Cerf. Prof. Meunier brachte einen Toast aus auf den Verein Französischer Extraktfabrikanten und seinen Präsidenten, Herrn Ed. Roy, der in angemessener Weise antwortete, und später ein Hoch auf seine Gäste ausbrachte und dabei ganz besonders noch die Namen der Herren Procter, Becker, Lepetit und Parker erwähnte. Prof. Becker antwortete in humorvoller Weise. Herr Placide Peltureau sprach als Letzter, indem er dem Präsidenten und den Mitgliedern des Vereines der Extraktfabrikanten für ihre herzliche Aufnahme Dank aussprach.

Nach dem Frühstück besichtigten die Mitglieder das Schloss von Versailles unter Führung des Verwalters desselben, des Herrn Jules Ottenheim, gingen durch die wundervollen Parkanlagen, besuchten noch das kleine Trianon, und kehrten gegen Abend mittels Automobils nach Paris zurück. Die ganze Veranstaltung war, wie man es nicht anders gewohnt ist, in bewundernswerter Weise arrangiert und durchgeführt worden.

Am Donnerstag nachmittag versammelten sich die Mitglieder im Hofe der Sorbonne und wurden dort photographiert.

Für Donnerstag, den 22. September, abends waren die Mitglieder zu einem Bankett im Pré Catelan von dem Syndicat Général des Cuirs et Peaux de France eingeladen worden. An der Endstation der Untergrundbahn erwarteten Cook's Auto-Omnibusse die Mitglieder und brachten sie zu dem Restaurant, wo sie von Herrn Placide Peltèreau und den Präsidenten der anderen Vereinigungen empfangen wurden. Etwa 300 Mitglieder und Gäste waren bei dem Bankette versammelt. Die Tische waren prachtvoll mit Blumen geschmückt und eine Streich-Kapelle spielte französische, deutsche, englische und amerikanische Weisen.

Prof. Haller präsiidierte bei dem Bankett; ihm standen zur Seite Herr Placide Peltèreau, die Präsidenten der verschiedenen Vereinigungen sowie eine Anzahl anderer offizieller Persönlichkeiten. Unter den hervorragenden Gästen, die eingeladen waren, um mit den Mitgliedern des I. V. L. I. C. zusammen zu sein, bemerkte man den Vorsitzenden des Gemeinde-Rates, den Generaldirektor der Zölle, den Präsidenten des Handels-Gerichts, den Präsidenten der Handelskammer, den Direktor des Handelsministeriums, Professor der Faculté des Sciences, Rechtsbeistand des Syndikat Général, den Direktor des Pasteur-Institutes, den Vorsitzenden des Preisrichter-Kollegiums der Brüsseler Weltausstellung, den Chef-Chemiker vom Bekleidungs-Amte für die Armee, sowie die Präsidenten der verschiedenen Vereine der Lederindustrie und dieser nahestehender Vereine. Der erste Redner des Abends war Herr Placide Peltèreau, der Präsident des Zentral-Vereines der Französischen Lederindustrie, der das Hoch auf den I. V. L. I. C. ausbrachte und die Tätigkeit schilderte, die seit der Gründung des Vereines in London im Jahre 1897 entfaltet worden war; er nahm Bezug auf die verschiedenen Untersuchungen und die Forschertätigkeit der Mitglieder und auf den Wert von deren Anwendungen in der Praxis der Lederbereitung. Auf die Rede antwortete Prof. Procter der Präsident des I. V. L. I. C. Der nächste Sprecher war Prof. Vignon, der Direktor der Französischen Gerberschule, ihm folgte Dr. Lepetit, der dem Syndicat Général und seinem Präsidenten Herrn Placide Peltèreau den Dank aussprach für die herzliche Aufnahme und für die gütigen Worte, die er gesprochen habe, und der den verschiedenen Leder-Syndikaten Frankreichs besten Erfolg wünschte. Herr Placide Peltèreau antwortete und brachte gleichzeitig ein Hoch aus auf das Präsidium des Banketts, Herrn Prof. Haller, Mitglied des Institut de France, Professor der Organischen Chemie an der Univerität von Paris. Prof. Haller antwortete und dankte dem Vereine für seine gütige Aufnahme; er sprach über die Schwierigkeiten, die gerade mit der Wissenschaft der Lederbereitung verbunden wären, über die verwickelte Natur der verwendeten Materialien, nämlich der rohen Haut auf der einen und der Gerbstoffe auf der anderen Seite, die beide, gerade wegen ihrer verwickelten Natur so schwer zu bearbeitende Körper wären.

Nach dem Essen versammelten sich die Teilnehmer wieder in den Empfangsräumen, wo noch Kaffee gereicht wurde, und kehrten gegen 11 Uhr mit dem Auto-Omnibus wieder nach Paris zurück.

Rapport officiel de la dixième conférence de l'Association Internationale des Chimistes de l'Industrie du Cuir, Paris, 19—22 Septembre 1910.

Première séance, lundi 19 Septembre 1910.

La conférence a été ouverte à neuf heures, sous la présidence du professeur H. R. Procter, dans l'amphithéâtre de chimie de la Sorbonne, de l'Université de Paris.

Le professeur L. Meunier souhaite en toute forme la bienvenue aux membres de la conférence à Paris et exprima son contentement de ce que le nombre des présents fût plus élevé qu'à aucune des conférences précédentes. Il exprima l'espoir de voir les délibérations de la conférence produire des résultats précieux et se réjouit du fait que, membres et invités soient venus de loin pour prendre part à la conférence, que toutes les sections soient représentées et que même les Etats-Unis de l'Amérique aient envoyé leurs délégués. Le président remercia Mr. le professeur Meunier et la section française pour leur cordiale réception.

Le président annonça ensuite que la médaille Seymour-Jones avec le prix en argent a été accordée au Dr. W. Fahrion pour ses travaux sur la théorie de la formation du cuir. La médaille fut remise à Mr. le professeur Becker, président de la section allemande, qui se chargea de la remettre à Mr. le Dr. Fahrion.

Le compte rendu de la précédente conférence à Bruxelles, qui a déjà paru dans le Collegium, fut alors signé par le président et devint par là acte officiel.

Le professeur L. Meunier, trésorier d'honneur, donna le compte rendu de la caisse en présentant factures, quittances, etc. Messieurs Stettner et Prévot furent chargés de la vérification des comptes et trouvèrent caisse et livres en parfait ordre. Les secrétaires correspondants des différents pays présentèrent alors leurs comptes rendus: Mr. Prévot pour la France, le professeur Paessler pour l'Allemagne, Mr. Schorlemmer en remplacement du Dr. Neuner pour l'Autriche, le capitaine Godfrind pour la Belgique, Mr. Boegh pour la Scandinavie, le Dr. Lepetit pour l'Italie, Mr. Griffiths pour l'Amérique et le Dr. Parker pour la section britannique.

Le Dr. Parker donna ensuite un aperçu général sur l'Association et fit remarquer qu'au 1^{er} Janvier 1910 le nombre des membres actifs de l'Association atteignit le chiffre de 211, celui des membres associés le chiffre de 164, donc en tout 375 membres. Depuis ce temps, 44 nouveaux membres, tant actifs qu'associés ont été reçus dans l'Association, 2 membres ont donné leur démission et 3 membres sont morts. Le nombre total des membres actifs et associés se montent donc à l'heure actuelle à 414. Le président remercia au nom de la Conférence les différents rapporteurs et attira l'attention sur le fait que, il y a de cela dix ans, la Conférence a été également tenue à Paris sous la présidence de feu Mr. Ferdinand Jean. Il releva l'activité méritoire que Mr. Jean a déployée pour la science et pour le bien de l'industrie du cuir, il pria les membres présents de se lever de leurs sièges pour honorer la mémoire du défunt.

Mr. Karl Schorlemmer, le rédacteur du Collegium informa l'Association que Mr. le professeur Becker et lui ont eu à différentes reprises des pourparlers avec Mr. Dreyfuss et que ces pourparlers ont conduit à un arrangement avec ce monsieur concernant la publication future du Collegium. On a convenu que le Collegium, fort de huit pages, paraîtrait régulièrement chaque semaine, et qu'outre cela six fois par an il pourrait renfermer encore quatre pages en plus sans occasionner à l'Association des frais spéciaux, mais que le comité exécutif resterait libre de pourvoir aux frais occasionnés par une plus ample étendue du Collegium. Mr. le professeur Becker ajouta encore que le Comité exécutif, pour soulager Mr. Schorlemmer, a nommé un comité de rédaction et proposa d'exprimer par vote à Mr. Schorlemmer les sincères remerciements de l'Association pour l'activité qu'il a déployée pendant les deux dernières années. Cette proposition fut appuyée par Mr. le Dr. Parker et acceptée unanimement par la conférence.

Prochaine conférence. Mr. J. T. Wood, président de la section britannique, invita en toute forme l'A. I. C. I. C. à tenir la prochaine conférence en 1912 à Londres. Mr. le professeur Becker proposa d'accepter l'invitation faite par Mr. Wood au nom de la section britannique. Cette proposition fut appuyée par Mr. le professeur Meunier. Mr. le professeur Kohnstein invita, au nom de la section austro-hongroise, l'Association à tenir la conférence à Vienne. La conférence décida d'ajouter suite à l'invitation de la section britannique, mais ne manqua pas de remercier la section austro-hongroise et Mr. le professeur Kohnstein pour leur aimable invitation et exprima l'espoir que la possibilité ne serait pas exclue de tenir plus tard une conférence à Vienne.

Président, Mr. le Dr. J. Gordon Parker fut alors nommé président, son activité comme tel commencera au 1^{er} janvier 1911. Ont été élus: Mr. le professeur Meunier comme trésorier d'honneur, sur la proposition de Mr. le Dr. Lepetit, appuyée par Mr. le professeur Becker, Mr. le professeur Dr. Edmund Stiasny comme secrétaire général d'honneur. Les précédentes élections furent confirmées par la Conférence.

Mr. le Dr. Parker, au nom du Comité exécutif, fit la proposition suivante après avoir largement communiqué les raisons qui la dictait: „le Comité Exécutif doit se composer de six membres actifs: du président, de deux vice-présidents, du secrétaire général d'honneur, du trésorier d'honneur et du rédacteur d'honneur; comme complément, chaque section, qui compte au moins dix membres, doit nommer comme membre-conseil, un représentant dans le Comité exécutif, mais aucune section ne peut être représentée par plus de trois membres. Il n'est pas obligatoire que les membres votants d'une section soient tous des membres actifs, mais le représentant choisi pour le Comité exécutif doit être exclusivement un membre actif.“ Cette proposition fut admise à l'unanimité.

Le rapport de la commission nommée à Bruxelles pour l'élaboration de la question des statuts et des méthodes de l'Association, qui se composait des messieurs Haenlein, Appellius et Sluyter fut alors présenté par le secrétaire général d'honneur. Ce rapport était conçu en langue allemande. Mr. le professeur Becker proposa de nommer un petit comité composé de Messieurs les Dr. Parker, Dr. Stiasny et Thuau, auxquels incomberaient

le devoir de traduire les prescriptions en trois langues et d'avoir terminé cette traduction à la fin de l'année courante, de sorte qu'elle pourrait être publiée sous forme de brochure et distribuée aux membres, afin que chaque membre soit en possession d'un exemplaire facilement maniable des statuts et des méthodes d'analyses officielles de l'Association. De plus, il proposa de donner plein pouvoir au Comité exécutif pour prélever de la caisse le montant nécessaire pour l'impression de la brochure. Un vote de remerciement pour Messieurs Appelius, Haenlein et Sluyter fut agréé par la Conférence.

Mr. le Dr. Parker proposa que des rapports d'un comité ou de commissions qui auraient été nommées seulement par l'une ou l'autre des sections, rapports rédigés par les membres de la section même, aient été avant leur publication, communiqués ou bien à une assemblée de la section, ou bien dans le cas où cela eut été impossible que le rapport ait été remis avant la publication au président de la section et approuvé et signé par lui. Cette proposition fut appuyée par Mr. le professeur Becker. Cette question donna lieu à une ample discussion. Cette proposition fut faite pour éviter des rapports qui se contredisent dans le Collegium et pour relever encore la valeur de pareils travaux de commissions.

Après cela le président souhaite, au nom de la Conférence, la bienvenue à Mr. Griffiths comme représentant officiel de l'Association américaine des Chimistes de l'Industrie du Cuir et exprima son contentement de voir prendre part à la Conférence Mr. Alsop tant en sa qualité de membre de l'Association américaine qu'en celle de membre de l'A. I. C. I. C. Il exprima l'espoir de voir les deux associations travailler en commun pour le bien de notre industrie. Mr. Griffiths répondit en termes appropriés au nom de Mr. Alsop et au sien propre.

Mr. Arnold Seymour-Jones exprimant le vœu de plusieurs membres désira un perfectionnement du Collegium et anima à lui donner plus d'étendue, à insérer plus de rapports et à plusieurs autres améliorations. Le président fit remarquer que le Comité exécutif s'est déjà occupé de cette question et qu'il serait inopportun de discuter cette question en public pendant la conférence. Il insista sur le fait qu'on ne perdrait pas cette question de vue, mais vu que le Collegium n'est pas la propriété de l'A. I. C. I. C. seule, on ne peut introduire que lentement des changements et des améliorations. Sur une proposition de Mr. le Dr. Lepetit, appuyée par Mr. le professeur Stiasny, le Comité exécutif fut chargé de s'occuper sérieusement de cette question dans laquelle il reçut pour l'avenir plein pouvoir. Avec cette question, la première partie de l'ordre du jour fut épuisée.

Mr. le professeur Becker proposa ensuite d'exprimer un vote de sincères remerciements à Mr. le professeur H. R. Procter pour les grands services qu'il a rendus à l'Association comme président du Comité exécutif durant les deux dernières années et exprima l'espoir que ses services et conseils restassent à la disposition de l'Association pendant de longues années encore. Cette proposition fut appuyée et reçut l'approbation générale. La séance fut ensuite suspendue jusqu'au soir.

Séance du soir. Partie technique.

Le professeur Procter en sa qualité de président de la commission internationale se basa sur son rapport qu'il a déjà publié

dans le Collegium et donna un court aperçu des questions qui exigèrent encore une discussion. Le professeur Paessler donna un aperçu sur les résultats obtenus par la commission allemande et s'exprima en faveur de la méthode de Zeuthen. Cette méthode a donné en Allemagne des résultats extraordinairement bons; suivant son opinion, elle simplifie la méthode d'analyses, son introduction signifierait une simplification et supprimerait en même temps les difficultés du lavage de la poudre de peau. Mr. de la Brunière se rapporta aux résultats obtenus par la commission française et fit remarquer que les résultats de cette commission, qui ont été obtenus par différents chimistes, qui ont travaillé exactement d'après la méthode officielle, étaient satisfaisants. Le professeur Paessler fit alors la proposition suivante: la commission internationale doit essayer la méthode de Zeuthen et communiquer ses résultats et son avis à la prochaine conférence, de plus l'emploi de la poudre de peau sèche, faiblement chromée doit en attendant pouvoir être employée pour la méthode de Zeuthen. Cette proposition fut appuyée par Mr. le professeur Becker. Cette proposition donna suite à une longue discussion à laquelle beaucoup de membres prirent part. Le Dr. Parker déclara au nom de la section britannique que cette dernière ne reemploierait certainement jamais une poudre de peau chromée sèche, parce que dans l'état actuel des choses cela rendrait de nouveau tous les chimistes dépendant d'un monopole de fabrication. Mr. le Dr. Turnbull confirma cette déclaration. Le professeur Paessler déclara qu'il serait facile à d'autres fabricants de préparer cette poudre de peau, aussi bien en Amérique, en Angleterre que dans d'autres pays, mais comme il a acquis la conviction que certains membres sont contraires à un changement, il retire la dernière partie de sa proposition. Il fut ensuite décidé que la commission internationale serait chargée d'essayer la méthode de Zeuthen et de communiquer aussitôt que possible ses résultats et son avis. Le Dr. Auerbach, le Dr. Jablonsky se rangèrent à cet avis et la proposition fut acceptée à l'unanimité des voix.

Le professeur Procter annonça qu'il a l'intention de donner sa démission comme président de la commission internationale, parce que beaucoup de membres n'avaient pas exécuté les travaux dont il les avait chargés et parce que de ce fait l'exécution de la plus grande partie des travaux lui incombait à lui seul: de douze membres deux ou trois seulement l'ont secondé dans l'exécution des travaux. De tous les côtés, on pria le professeur Procter d'y réfléchir à deux fois et on lui fit remarquer que sa présidence d'une commission garantissait l'exactitude et le travail consciencieux de cette commission. La séance fut levée à 5 heures 30.

Mardi 20 Septembre. Matin.

Après la lecture et l'approbation du rapport de la séance de la veille, on passa à la délibération de la méthode d'analyse des matières tannantes. Le professeur Procter propose de changer dans le paragraphe 7 des prescriptions les mots „dans un linge“ de façon à ce que d'autres méthodes de lavage puissent être employées. Cette proposition fut appuyée par le Dr. Parker et acceptée à l'unanimité des voix. Les paragraphes 1 à 5 ne subissent pas de changements.

Paragraphe 6. Le professeur Stiasny fit la proposition de rendre obligatoire la filtration de toutes les solutions; si après une première filtration

elles ne seraient pas encore limpides, il faudrait qu'elles fussent filtrées jusqu'à parfaite limpidité, examinées à la lumière de haut ou de côté. Cette proposition fut appuyée par Mr. le Dr. Parker et après une courte discussion acceptée à l'unanimité des voix.

Paragraphe 7. Mr. Godfrind fit remarquer que l'expression „de nature laineuse“ n'est pas assez claire et proposa de changer cette expression en „nature fibreuse“, en anglais „fibrous“ et en allemand „faserig“. Cette proposition fut appuyée par le professeur Becker et acceptée.

Le Dr. Turnbull proposa d'élever la teneur permise en eau d'une poudre de peau de 12 à 14% et fit remarquer qu'il était rarement possible de se procurer une poudre de peau dont la teneur en eau est inférieure à 12%, mais que l'humidité ordinaire de la poudre de peau varie entre 12 et 13% ou même entre 12 et 14%; c'est pour cette raison qu'il conseille de changer les prescriptions de façon à ce que l'humidité d'une poudre de peau ne dépasse pas 14% au lieu de 12%. Cette proposition fut appuyée par Mr. Boegh et acceptée.

Paragraphe 8. Le Dr. Lepetit fit la proposition de concentrer tous les jus de matières tannantes ayant déjà servi, de même que les jus tanniques ayant déjà servi par évaporation dans le vide et non en les faisant bouillir à l'air libre. Cette proposition fut appuyée par le professeur Schneider et mise au vote après une longue discussion. 23 voix étaient pour et 21 contre l'admission de la proposition. Ce résultat du vote a été considéré comme non satisfaisant, c'est pour cela que le professeur Becker proposa, et cette proposition fut appuyée par le professeur Meunier, de s'en rapporter dans cette question à la décision de la commission internationale. On passa à un second vote et on décida à l'unanimité de charger la commission de la solution de cette question. Le Dr. Lepetit et le professeur Schneider étaient les deux consentants et retirèrent, avec l'assentiment de l'assemblée, leur proposition primitive. Rien ne fut changé aux autres paragraphes.

Mercredi le 21 Septembre.

Après lecture et admission du protocole de la séance de la veille, Mr. Alfred Seymour-Jones fit un rapport préliminaire des travaux de la commission qui avait été nommée à Bruxelles pour étudier la conservation et la désinfection de peaux crues. Mr. Seymour-Jones annonça qu'une trentaine de messieurs qui représentaient presque tous les pays du monde, s'étaient joints à la commission et qu'une masse de rapports de grande valeur sur les méthodes employées dans les différents pays ont déjà été livrés. Beaucoup de propositions de grande valeur ont déjà été faites en ce qui concerne une amélioration des méthodes employées jusqu'aujourd'hui et on s'efforce de répandre, dans les milieux intéressés, nos connaissances sur les dégâts et les pertes occasionnés jusqu'à ce jour par le fait qu'on néglige l'application des principes les plus élémentaires de conservation et de désinfection. Mr. Seymour-Jones évoqua les conséquences du charbon, la question des germes de maladies dans les différentes peaux et la plaie du taon. Il donna un aperçu sur les travaux qui ont déjà été fournis à ce sujet en Angleterre et dans d'autres pays et fit remarquer que le rapport in extenso de la commission ne pouvait pas encore être publié à l'heure qu'il est, et qu'il

serait de première nécessité que l'Association accordât encore une certaine somme de façon à ce que, quand ce travail serait terminé, un résumé du rapport puisse être publié et expédié dans le monde entier. Le professeur Becker proposa de mettre les moyens nécessaires à la disposition de la commission et de donner au Comité exécutif plein pouvoir pour fixer le montant de la somme à employer pour liquider cette question. Cette proposition fut soutenue par le professeur Meunier et admise. Le contenu précieux du rapport a provoqué un vif intérêt.

Mr. le Dr. Abt communiqua des résultats importants de ses travaux qu'il a exécutés dans ses recherches sur les soi-disant „taches de sel“, et fit remarquer que beaucoup de ces taches ne sont produites ni directement ni indirectement par le sel, mais qu'elles sont à attribuer dans beaucoup de cas à l'influence d'enzymes et de ferments sur l'hémoglobine du sang. Le Dr. Parker expliqua la perte qui résulte, même dans les peaux marchandes anglaises, par la négligence dans les relations commerciales. Les peaux seraient conservées souvent trop longtemps avant de passer dans les mains du tanneur, et très-souvent sans l'emploi d'aucun moyen préservatif. Même si l'on n'est pas dans le cas de remarquer les dégâts par un examen superficiel, les bactéries de putréfaction auraient commencé leur travail et une perte en substance peau a lieu dans les trempes et les pelins des tanneurs. Il est de l'avis que, si l'A. I. C. I. C. voulait prêter son attention à des problèmes de ce genre, cela aurait pour l'industrie une valeur plus grande que les discussions sans fin sur les particularités de méthodes analytiques et sur la pureté des poudres de peau; il regarde cette question de conservation de peaux comme l'une des plus importantes à laquelle un chimiste et un bactériologue puissent sacrifier leur temps. Cet avis fut partagé par d'autres orateurs encore et un vote de sincères remerciements fut énoncé à Mr. Seymour-Jones pour l'activité qu'il a déployée jusqu'à présent.

Le Dr. Parker parla sur la question de contrôle des jus de pelins et donna un court aperçu sur les travaux qui ont été exécutés jusqu'à présent dans ce sens. Il appuya sur la nécessité que les chimistes prêtassent leur attention à la conservation de la substance de peau pendant les premiers traitements qui précèdent le tannage et proposa à l'Association d'élaborer une méthode exacte pour le contrôle des jus de pelins et pour la détermination des pertes en substance de peau. Mr. Wood se rangea de cet avis et sur la proposition du professeur Becker, appuyée par Mr. le Dr. Lepetit, Messieurs Wood et Parker furent nommés rapporteurs avec la mission de faire un rapport sur cette question à la prochaine conférence.

Analyse du cuir. Mr. le professeur Paessler se rapportant sur le travail que Mr. le Dr. Sichling a publié dans le Collegium sur l'analyse des cuirs, proposa d'accepter la méthode telle qu'elle a été élaborée par feu Mr. le professeur von Schröder comme méthode officielle. Le Dr. Parker fut d'avis qu'il vaudrait mieux repasser et discuter le travail de Sichling paragraphe par paragraphe pour voir si des changements ou des améliorations n'étaient pas indiqués. Cette proposition fut appuyée par Mr. Schorlemmer et une discussion sur le paragraphe I concernant la prise des échantillons pour les analyses fut entamée. Une longue discussion en fut la suite et prouva qu'une différence d'opinions marquée existait entre les membres en ce qui concerne

1° de quelle partie de la peau l'échantillon du cuir destiné à l'analyse devait être pris, 2° en ce qui concerne la méthode suivant laquelle l'échantillon doit être réduit en petits morceaux d'une façon appropriée à l'analyse. On se convainquit bientôt que de cette façon on n'arriverait pas à un résultat décisif. C'est pour cette raison que le professeur Meunier proposa, avec l'appui de Mr. Godfrind, de nommer une commission qui serait chargée de l'étude de l'analyse du cuir et que cette commission devrait le plus tôt possible communiquer au Comité exécutif les résultats qu'elle a obtenus, de plus que le Comité exécutif serait autorisé, dans le cas où il reconnaîtrait l'exactitude des résultats de la commission, d'adopter la méthode proposée comme méthode officielle et que celle-ci deviendrait la méthode officielle de l'A. I. C. I. C. aussitôt qu'elle aurait été publiée dans le Collegium avec l'assentiment du Comité exécutif. Les messieurs dont les noms suivent ont été nommés membres de cette commission:

Allemagne: Mrs. Appelius, Jablonski et Paessler.

Belgique: Mrs. Godfrind et Sody.

Angleterre: Mrs. Turnbull et Arnold Seymour-Jones.

Autriche: Mr. Kohnstein.

Etats-Unis de l'Amérique: Mr. W. K. Alsop.

Italie: Mr. Baldracco.

Danemark: Mr. Boegh.

France: Mrs. Meunier, Thuan, Dacosta et Jouve.

Le professeur Kohnstein fut nommé président.

Mr. Thuan expliqua alors sa méthode sur la détermination de l'azote en montrant et faisant fonctionner son appareil; il emploie à cet effet la méthode volumétrique telle qu'elle est employée pour la détermination de l'azote dans d'autres substances organiques. La conférence remercia Mr. Thuan pour ses explications et renvoya, après une discussion, la question à la commission de l'analyse du cuir qui fut chargée d'examiner la méthode en même temps que les autres méthodes qui sont en pratique à l'heure qu'il est.

Jeudi 22 Septembre.

Après lecture et admission du protocole de la séance de la veille, le professeur Procter entama la question de la détermination de la couleur dans les matières tannantes et les extraits. Il fit remarquer que, quoique la méthode actuellement en usage, c'est à dire le tintomètre Lovibond donna de bons résultats s'il s'agit d'un seul et même extrait, les résultats induiraient cependant par ci là en erreur, et qu'à son avis la méthode ne répondait pas à tout ce qu'on en attend. Il s'en rapporta sur sa publication dans le Collegium à ce sujet et proposa qu'on emploie à l'avenir le colorimètre, mais que pour éviter un changement trop brusque, tous les chimistes devraient jusqu'à la prochaine conférence donner dans leurs bulletins et rapports les résultats du tintomètre tel qu'ils l'ont fait jusqu'à présent, mais indiquer en même temps la détermination de la couleur au moyen du colorimètre, afin que les tanneurs et d'autres intéressés puissent se familiariser avec les indications de chiffres nouveaux et plus précis. On pourrait alors s'occuper de cette question à la prochaine conférence et si cela pouvait paraître désirable, accepter la méthode comme méthode officielle.

La conférence accepta la proposition du président et les membres furent invités à commencer aussitôt que possible à indiquer dans leurs bulletins les chiffres obtenus par les deux méthodes.

La prise d'échantillons d'extraits et de matières tannantes. Le Dr. Parker donna un aperçu sur cette question et fit remarquer combien la méthode pratiquée jusqu'à présent serait peu satisfaisante et que les prescriptions actuelles seraient difficilement praticables: suivant les prescriptions, il faudrait par exemple enlever un fond des tonneaux, ce qui dans beaucoup de cas a été reconnu comme non faisable. Le Dr. Lepetit attira l'attention sur le rapport qu'il a publié à ce sujet ainsi que sur les prescriptions de l'Association américaine de l'industrie du cuir.

Après une plus longue discussion, Mrs. Parker et Lepetit ont été autorisés à rédiger des règles pour la prise d'échantillons, en se rapportant aux prescriptions américaines et aux publications de Lepetit. Ils furent chargés de les soumettre au Comité exécutif afin qu'elles puissent paraître avec les prescriptions qui doivent être publiées en 1911.

Pendant cette discussion, le professeur Haller, professeur de chimie organique à la Sorbonne, l'Université de Paris, à la bonté duquel on devait la mise à la disposition de l'amphithéâtre de chimie dans lequel la Conférence a eu lieu, parut dans l'assemblée. Le professeur Procter exprima au nom de la Conférence à Mr. le professeur Haller les sincères remerciements de l'A. I. C. I. C. pour sa bonté, de même que pour l'honneur qu'il témoignait à l'A. I. C. I. C. par sa présence pendant les délibérations de l'assemblée. Ces mots eurent l'approbation générale de la Conférence et Mr. le professeur Haller répondit en termes appropriés.

La détermination de l'acide sulfurique dans le cuir. Le Dr. Parker fit remarquer combien les méthodes de détermination de l'acide sulfurique dans certains cuirs sont peu satisfaisantes et expliqua que dans certains cas, lorsque des matières colorantes dérivées du soufre ont été employées, il serait impossible d'obtenir des résultats exacts avec n'importe laquelle des méthodes connues jusqu'à présent. Les méthodes actuelles sont absolument satisfaisantes lorsqu'il s'agit de cuirs non teints, cependant la possibilité d'une erreur analytique existe lorsque des matières colorantes dérivées du soufre ou encore des extraits sulfités ont été employés. Cette question souleva une vive discussion.

Suivant l'avis du professeur Meunier, les méthodes en usage donnent des résultats satisfaisants, mais l'avis du Dr. Parker fut partagé par le professeur Procter et d'autres et le professeur Procter cita un cas ressortant de ses propres expériences. Cette question fut également renvoyée à la commission pour l'analyse du cuir.

Sous l'impulsion du professeur Stiasny, la question qui concerne l'examen des extraits au point-de-vue de leur falsification fut soulevée. Il proposa la nomination d'un petit comité qui doit étudier cette question à fond et faire un rapport à ce sujet à la prochaine conférence. Le professeur Stiasny fut nommé président de cette commission et on lui adjoignit comme collaborateurs Messieurs le professeur Schneider, le Dr. Pollack et le Dr. Lepetit. Le président exprima l'espoir de voir d'autres membres encore participer aux travaux de cette commission. Le professeur

Meunier parla ensuite des résultats obtenus dans ses recherches étendues et soigneuses sur la formation et les propriétés des émulsions, se rapportant au mémoire qu'il a déjà publié dans le Collegium; de plus il releva plusieurs autres faits intéressants qu'il a observés en même temps. La Conférence exprima ses remerciements à Mr. le professeur Meunier pour ses travaux sur cette question.

En ce qui concerne la question de la détermination des acides dans les jus tanniques, le professeur Procter informa l'Association que dans son laboratoire beaucoup de temps et de travaux ont été sacrifiés à cette question surtout par Mr. Arnold Seymour-Jones et proposa la nomination d'une commission chargée de l'étude de cette question. Le professeur Procter fut nommé rapporteur de cette commission et on lui adjoignit Messieurs Arnold Seymour-Jones et Wood comme collaborateurs.

Le professeur Paessler parla sur la détermination de la résistance du cuir à courroies et fit remarquer qu'il n'existe aucune méthode officielle suivant laquelle cet essai pouvait être exécuté et donner des résultats de quelque certitude. Cette question fut également renvoyée à la commission de l'analyse du cuir. Cette question clôtura la partie technique de l'ordre du jour.

Mr. Godfrind fit ensuite remarquer qu'il serait impossible de continuer à l'avenir à tenir les conférences comme cela s'est fait jusqu'à présent et proposa à l'A. I. C. I. C. de se partager en deux parties et de tenir des assemblées plus fréquentes. Cette proposition ne trouva pas d'appui, néanmoins le professeur Becker fit la proposition appuyée par le Dr. Lepetit de charger le Comité exécutif d'examiner de plus près cette question, vu qu'on est de l'avis que la manière de laquelle la Conférence est conduite pourrait être améliorée de façon à ce qu'un plus grand nombre de travaux pratiques seraient effectués. Cela fut admis à l'unanimité des voix.

Il fut décidé que la commission pour la méthode d'analyse des matières tannantes déjà en fonction, serait réélue et qu'à la place des membres qui désireraient ne plus faire partie de la commission, la section de laquelle ces membres font partie devrait nommer leurs successeurs. Ceux des membres de l'ancienne commission qui étaient présents décidèrent de tenir une assemblée avant de quitter Paris pour fixer les bases de leurs travaux. Comme question spéciale qui devrait être examinée, on désigna la méthode de Zeuthen.

Le Dr. Parker énonça au nom de la conférence, les sincères remerciements que tous doivent à la section française pour les admirables dispositions qui ont été prises en vue des séances de la conférence et pour l'amabilité et l'hospitalité qui ont été témoignées de tous côtés aux membres; il releva tout spécialement l'activité désintéressée et dévouée de Messieurs Meunier et Thuan et pria la Conférence d'exprimer à ces messieurs son estime par des applaudissements bien ressentis.

Le professeur Meunier répondit et remercia en même temps au nom de la section française Messieurs les professeurs Procter et Becker pour avoir prêté leur aide à la présidence et à la direction de la Conférence, de même qu'à Messieurs les Drs. Lepetit et Parker pour l'activité qu'ils

ont déployée en traduisant les discours dans les différentes langues. Ces remerciements eurent l'approbation générale.

Le professeur Becker parla ensuite au nom de l'A. I. C. I. C. et exprima la reconnaissance que chacun ressent à l'égard de Mr. le professeur Procter pour les services désintéressés qu'il a rendus durant les quarante dernières années à l'industrie, pour l'activité précieuse qu'il a développée et pour ses travaux, exécutés non-seulement pour le bien de toute l'industrie du cuir, mais surtout pour le bien de la partie scientifique de cette industrie. De plus, il remercia Mr. le professeur Procter pour les services rendus dans la commission internationale et comme président de l'A. I. C. I. C., fonction qu'il remplit déjà pour la seconde fois et exprima l'espoir qu'il serait conservé pendant de longues années encore en bonne santé pour pouvoir continuer sa grande oeuvre. Les paroles du professeur Becker furent suivies d'applaudissements frénétiques. Le professeur Procter répondit en disant que son seul désir serait de pouvoir continuer à travailler pour le bien de la grande industrie du cuir, dans laquelle il a grandi et pour laquelle il avait le plus grand attachement.

Mr. J. T. Wood rappela que Mr. le Dr. Parker remplissait pour la dernière fois ses fonctions comme secrétaire général d'honneur et que les succès et l'agrandissement de l'A. I. C. I. C. pendant les quatorze années passées sont à attribuer en grande partie à son activité. Il fut proposé d'énoncer à cette occasion au Dr. Parker un vote de sincères remerciements. Cette proposition fut appuyée par le prof. Procter et adoptée avec la parfaite approbation de l'assemblée. Le Dr. Parker répondit et assura que le travail qui lui a été imposé dans l'Association par son mandat d'honneur avait toujours été un travail très-agréable pour lui et que c'était un grand contentement pour lui de voir que l'Association qu'il a aidé à fonder en l'an 1897 à Londres, et qui à cette époque comptait 27 membres, se compose aujourd'hui de 415 membres. Il exprima l'espoir de voir grandir l'Association non-seulement par le nombre de ses membres, mais aussi que le travail qui sera produit par les membres augmentera aussi bien quantitativement que qualitativement et que les liens qui unissent l'Association à l'industrie du cuir, se resserreront de plus en plus et que cette dernière estimera l'Association de plus en plus à cause de la qualité du travail qu'elle produira. Il souhaita que les membres veuillent à l'avenir témoigner leur intérêt à l'Association en prenant en grand nombre part à la prochaine conférence qui sera tenue en l'an 1912 à Londres. Il exprima ses remerciements à tous les membres de l'A. I. C. I. C. pour le soutien et l'aide qui lui ont été accordés de tous les côtés par ses collègues, et exprima l'espoir de voir les membres soutenir avec le même empressement son successeur Mr. le professeur Stiasny. Sur ce, on se sépara.

Professeur H. R. Procter
Président.

Dr. J. Gordon Parker
Secrétaire général d'honneur.

Partie des divertissements.

Les membres de l'A. I. C. I. C. qui se sont trouvés déjà le dimanche 18 Septembre à Paris se sont rassemblés à 9 heures du soir au Palais d'Orsay où ils ont été reçus par le président de la section française accompagné de Messieurs Jules Prévot, secrétaire correspondant pour la France et

U. J. Thuau, secrétaire de la section française, de plus du président de l'Association des Tanneurs de Paris, Mr. Jossier et du président de l'Association des Commerçants en cuir, Mr. Louis Cerf, qui souhaitèrent la bienvenue aux membres en France. Le professeur Procter répondit en termes appropriés, après quoi l'assemblée fut invitée à prendre quelques rafraîchissements.

Mardi le 20 Septembre, les membres qui prirent part à la Conférence furent conduits sur l'invitation de la section française de l'A. I. C. I. C. dans une longue file d'automobiles à Versailles où ils furent reçus à l'hôtel du Palais du Trianon par Mr. Edouard Roy, le président de l'Association française des fabricants d'extraits. Cette association avait invité les membres à déjeuner. Mr. Roy était entouré de Messieurs Placide Peltureau, le président du Syndicat général des Cuirs et Peaux de France, Lanier, Jossier, Petitpont et Cerf. Le professeur Meunier porta un toast à l'Association des fabricants d'extraits français et son président, Mr. Edouard Roy, lui répondit en termes appropriés et but plus tard à la santé de ses hôtes en mentionnant spécialement Mrs. Procter, Becker, Lepetit et Parker. Le professeur Becker répondit en termes humoristiques. Mr. Placide Peltureau parla en dernier lieu pour exprimer ses remerciements au président et aux membres de l'Association des fabricants d'extraits pour leur réception cordiale.

Après le déjeuner, les membres visitèrent, sous la conduite de Mr. Jules Ottenheim, intendant du palais, le palais de Versailles. Ils passèrent par le parc merveilleux, visitèrent encore le petit Trianon et rentrèrent le soir par automobiles à Paris. Tout l'arrangement était, comme on y est habitué, organisé et mené d'une façon admirable. Jeudi après-midi, les membres se rassemblèrent dans la cour de la Sorbonne où ils furent photographiés.

Jendi soir le 22 Septembre, les membres étaient invités par le Syndicat général des Cuirs et Peaux de France à un banquet au Pré Catelan. A la dernière station du métropolitain, des auto-omnibus de Cook attendirent les membres pour les conduire au restaurant où ils furent reçus par Mrs. Placide Peltureau et les présidents des autres associations. Environ 300 membres et hôtes prirent part au banquet. Les tables étaient magnifiquement décorées de fleurs et un orchestre d'instruments à cordes joua des airs français, allemands, anglais et américains.

Le professeur Haller présida au banquet; à ses côtés se trouvèrent Mr. Placide Peltureau, les présidents des différentes associations ainsi qu'un certain nombre d'autres personnages officiels. Parmi les hôtes éminents qui avaient été invités pour prendre contact avec les membres de l'A. I. C. I. C. on remarqua le président du Conseil municipal, le directeur général des douanes, le président du tribunal de commerce, le président de la chambre de commerce, le directeur du ministère du commerce, professeur à la faculté des sciences, avoué du syndicat général, le directeur de l'Institut Pasteur, le président du jury de l'Exposition Universelle de Bruxelles, le chimiste en chef de l'administration des fournitures pour l'armée, de même que les présidents des différentes associations de l'industrie du cuir et des associations qui s'y rattachent. Le premier qui prit la parole dans la soirée fut Mr. Placide Peltureau, le président du Syndicat Général des

Cuir et Peaux de France, il porta un toast à l'A. I. C. I. C. et fit ressortir l'activité qui a été développée depuis la fondation de l'Association à Londres en 1897. Il rappela les différentes recherches et le zèle des membres, ainsi que la valeur que ces recherches ont eu dans la pratique de la préparation du cuir. Le professeur Procter, président de l'A. I. C. I. C. répondit à ce discours. Après lui, le professeur Vignon, directeur de l'Ecole de Tannerie de France prit la parole, ensuite le Dr. Lepetit remercia le Syndicat général et son président, Mr. Placide Peltereau, pour la réception cordiale et pour les bonnes paroles qu'il a adressées à l'Association, il souhaita les meilleurs résultats aux différents syndicats du cuir de France. Mr. Placide Peltereau répondit et porta un vivat au président du banquet, Mr. le professeur Haller, membre de l'Institut de France, professeur de chimie organique à l'Université de Paris. Le professeur Haller répondit et remercia l'Association pour l'accueil cordial qu'elle lui a fait. Il parla des difficultés dont précisément la science de la préparation du cuir est hérissée, de la nature complexe des matériaux employés, c. à d. de la peau crue d'un côté et des matières tannantes de l'autre, qui les deux, précisément à cause de leur nature complexe sont des corps difficilement maniables.

Après le dîner, les invites se rendirent de nouveau dans la salle de réception où le café fut servi, Vers onze heures, on retourna en auto-omnibus à Paris.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

10th Conference
Paris 1910.

10. Konferenz
Paris 1910.

10^{ième} Conférence
Paris 1910.

Presence-List.

Präsenz-Liste.

Feuille de Présence.

MEMBERS: ORDENTLICHE MITGLIEDER: MEMBRES EFFECTIFS:

Prof. H. R. Procter (President, Präsident, Président), Leeds, England.

Prof. Dr. H. Becker (Vice-President, Vice-Präsident, Vice-Président), Frankfurt a. Main, Deutschland.

Cav. Dott. Rob. Lepetit (Vice-President, Vice-Präsident, Vice-Président), Milano, Italia.

Dr. J. Gordon Parker (Hon. Gen. Secr., Ehren-Gen.-Schr., Secr. gén. d'honneur), London S. E., England.

Prof. Dr. Louis Meunier (Hon. Treas., Ehren-Schatzm., Trés. d'honneur), Lyon, France.

Karl Schorlemmer (Hon. Ed. of Collg., Ehren-Réd. d. Collg., Réd. d'honneur d. Collg.), Worms a. Rh., Deutschland.

Valdemar Boegh, Kjoebenhavn, Dänemark

Prof. Dr. Joh. Paessler, Freiberg i. Sa., Deutschland

Jules Prévot, Paris, France

Dr. Georges Abt, Paris, France.

W. K. Alsop, Ridgway, U. S. A.

Corresponding Secretaries.
Korrespondierende Sekretäre.
Secrétaires correspondants.

- Cav. Ett. Andreis**, Desenzano sul Lago, Italia.
W. Appelius, Freiberg i. Sa., Deutschland.
Prof. Armand, Mazamet, France.
Dr. M. Auerbach, Hamburg, Deutschland.
F. A. Blockey, Bolton, England.
J. R. Blyth, Penketh near Warrington, England.
H. Brumwell, Leeds, England.
Paul Chambard, Paris, France.
Georges Chevaux, Folelli, Corse.
A. de la Brèdre, Nantes, France.
G. Eberle, Stuttgart, Deutschland.
Dr. W. Euler, Worms a. Rh., Deutschland.
A. Gagnard, Paris, France.
Aug. Gerngross, St. Mandé, France.
V. Godfrind, Bruxelles, Belgique.
Dr. M. Goldmann, Darmstadt, Deutschland.
Paul Goux, Paris, France.
Rich. R. Howroyd, Ditton near Widnes, England.
Dr. L. Jablonski, Berlin, Deutschland.
Ad. Jouve, Paris, France.
Prof. Bernh. Kohnstein, Wien, Oesterreich.
P. de Korsak, Paris, France.
M. C. Lamb, London, S. E., England.
René Lepage, Segré, France.
Charles R. Loos, Château-Renault, France.
Charles Monnet, Villeurbanne, France.
J. Noyer, St. Sauveur de Montagut, France.
P. Ottenheim, Versailles, France.
M. A. R. Paniker, Comshall, England.
Placide Peltureau, Président du Syndicat général des Cuirs et Peaux de France, Paris, France.
Dr. Leop. Pollak, Aussig a. d. Elbe, Böhmen.
Alexis Rey, La Rochette, France.
Dr. Otto Röhm, Darmstadt, Deutschland.
Edouard Roy, Paris, France.
E. Schell, Le Havre, France.
Dr. L. Schmitz, Mülheim a. d. Ruhr, Deutschland.
Prof. Jos. Schneider, Prag, Böhmen.
Alfred Seymour-Jones, Wrexham, England.
Arnold Seymour-Jones, Leeds, England.
Prof. L. Sody, Liège, Belgique.
Mario Spigno, Genova, Italia.
Prof. Dr. Edmund Stiasny, Leeds, England.
U. J. Thuau, Paris, France.
Dr. A. Turnbull, Liverpool, England.
Dr. Th. Velt, Glückstadt i. Holstein, Deutschland.
Dr. Voiges, Hamburg, Deutschland.
H. Vourloud, Oullins, France.

G. Wiberg, Pirmasens, Deutschland.
Jos. T. Wood, Nottingham, England.

ASSOCIATES: AUSSERORDENTL. MITGLIEDER: MEMBRES ASSOCIÉS:

William Aitken, Glasgow, Scotland.
John R. Blockey, London S. E., England.
Caspari, Paris, France.
E. Colin, Paris, France.
E. Cot, Paris, France.
E. Dacosta, Paris, France.
Defais, Paris, France.
Ed. Ehrmann, Paris, France.
W. S. Hammersley, Soignies, Belgique.
A. Henry, Soissons, France.
Jacq. Hervé, Château-Renault, France.
G. Hugonin, Lyon, France.
Gabriel Jossier, Paris, France.
Jules Landini, Paris, France.
Jacques Leven, Paris, France.
Georges Limborg, Vireux-Molhain, France.
Jean Mazau, Paris, France.
Jean Petitpont, Choisy le Roi, France.
Pineau, Limoges, France.
M. Poullain, Paris, France.
Herm. Renner, Hamburg, Deutschland.
Louis Rey, La Rochette, France.
A. Stettner, Bruxelles, Belgique.
Gustave Vaillant, Paris, France.

STENOGRAPHER:
Reg.-Rat, Prof. E. Ahnert, Dresden, Deutschland.

STENOGRAPH:

STÉNOGRAPHE:

**DELEGATES
AND GUESTS:**

**ABGEORDNETE
UND GÄSTE:**

**DÉLÉGUÉS
ET HÔTES:**

Baddiley, London, England.
Commandant Boutin, Vanves, France.
J. Caffarelli, Paris, France.
Louis Cerf, Paris, France.
Daboust, St. Denis, France.
Delamaire, Paris, France.
Fortier-Beaulieu, père, Roanne, France.
Fortier-Beaulieu, fils, Roanne, France.
Fourié, Mazamet, France.
R. W. Griffiths (Member A. L. C. A.) New-York, U. S. A.
Prof. Haller, Membre de l'Institut, Professeur à la Sorbonne, Paris, France.
Hénault, Paris, France.
Hunt, Paris, France.
Jourdain, Paris, France.
Lanier, Paris, France.

Leven, Paris, France.
 Lux, Paris, France.
 Massenet, Paris, France.
 Maury, Paris, France.
 A. Meltzheim, Paris, France.
 L. Meltzheim, Paris, France.
 Pharmacien Major Pellerin, Paris, France.
 M. Perlmutter, Paris, France.
 Perrin, Lyon, France.
 Sous Intendant Retel, Paris, France.
 H. Rey, Montreuil s. Ille. France.
 Maurice Rey, La Rochette, France.
 J. Vaillant, Paris, France.

Note on the occurrence of osyritrin (violaquercitrin) in *Osyris abyssinica*.¹⁾

Notiz über das Vorkommen von Osyritrin (Viola-Quercitrin) in Osyris abyssinica. — Notice sur la présence d'osyritrine (viola-quercitrine) dans l'osyris abyssinica.

By SAMUEL JAMES MANSON AULD.

In an examination of „Pruimbast“ or „Cape Sumach“, *Osyris compressa* (Colpoon compressum), A. G. Perkin (Trans., 1897, 71, 1132) separated a glucoside, osyritrin, which he later showed to be identical with violaquercitrin, isolated previously by Mandelin (Jahresber, 1883, 1369) from *Viola tricolor*. Samples of Cape sumach have been examined at the Imperial Institute from time to time, and no difficulty has been experienced in separating the osyritrin from them.

Recently a considerable consignment of the leaves and stalks of *Osyris abyssinica*, Höchst, has been received for examination from the Transvaal. The material as received gave a much deeper coloured extract than Cape sumach, and produced a darker leather of rather poor quality. The aqueous extract, on keeping, deposited a certain amount of solid matter, but this did not appear at all similar to the crystalline deposits previously obtained from *Osyris compressa*. The new material was therefore examined more closely.

The Tannins. — Analysis showed that the leaves contained about 23% of tannin.

The leaves were extracted with water and the extract evaporated to a small bulk, when there separated a quantity of solid matter consisting of colouring principle and the phlobaphen of the tannin. The aqueous solution was fractionally precipitated with lead acetate, and the last fraction washed and decomposed with hydrogen sulphide. After removal of the lead sulphide and the excess of hydrogen sulphide, the solution was evaporated to dryness.

¹⁾ Reprint, kindly sent by the author, from the Proceedings of the Chemical Society, 1910, Vol. 26.

It yielded a reddishbrown tannin of the catechol series. This tannin is much darker than that previously obtained from *Osyris compressa*, and it also shows more readiness to lose water and form the phlobaphen.

Extraction of the Colouring Matter. — The coarsely-ground leaves were thoroughly extracted in a Soxhlet apparatus with 90% alcohol, and the residue, after removing the spirit, was poured into water. The green mass which separated was filtered off, and, after drying, was extracted separately with light petroleum and alcohol. The alcoholic extract set to a viscid, semi-solid mass on concentration. By pouring into excess of boiling water it was possible to separate a large quantity of dark brown insoluble matter of a phlobaphen nature, and on cooling the aqueous solution, a dirty brown solid deposit was obtained, which, after repeated precipitation with water from alcoholic solution, yielded a mass of small crystals. These were purified by several crystallisations from dilute alcohol and finally from boiling water.

A further quantity of the same substance was obtained by deposition from the main filtrate containing the tannin.

The substance formed small, greenish-yellow needles, melting at 189—190°, after softening at 185—186° (osyritrin melts at 186°). After being dried at 160°, it gave on analysis:

C = 53.17; H = 4.51. $C_{27}H_{32}O_{16}$ requires C = 53.28; H = 4.60%.

After being dried at 160°: Found, H_2O = 7.90. $C_{27}H_{32}O_{16}, 3H_2O$ requires H_2O = 8.15%.

On hydrolysis with dilute acid the substance gives an insoluble colouring matter and a sugar.

The latter is dextrorotatory, and gives an osazone melting at 204—205°. Estimation of the colouring matter gave $C_{15}H_{10}O_7$ = 45.45. The equation $C_{27}H_{32}O_{16} + 3H_2O = C_{15}H_{10}O_7 + 2C_6H_{12}O_6$ requires $C_{15}H_{10}O_7$ = 45.61%.

The colouring matter has all the properties of quercetin, and the penta-acetyl compound, prepared in the usual manner, melted at 190° and gave on analysis:

C = 58.48; H = 3.93. Calc. C = 58.59; H = 3.90%.

The glucoside is therefore identical with osyritrin.

**Extracts from
other Journals:**

**Auszüge aus anderen
Zeitschriften:**

**Extraits
d'autres journaux:**

Vorteile und Hilfsmittel bei der Fabrikation chromgerar Leder.

(Ledertechnische Rundschau. No. 26. Jahrgang 1910.)

Es liegt in der Natur der beiden Gerbverfahren, dass bei der Chromgerbung stets mehr Misserfolge zu verzeichnen sind, wie bei der vegetabilischen Gerbung. Wenn nun auch jeder sachgemäss arbeitende Gerber sein Blössen-

material für die beiden Gerbungen streng sortiert, d. h. die für die Chromgerbung ungeeigneten Blößen herausnimmt und vegetabilisch gerbt, so können doch manche Blößen erst nach vollendeter Gerbung als für diese untauglich erkannt werden. Es empfiehlt sich nun diese Leder als chromgare nicht weiter zu arbeiten, da sie trotz sorgfältigster Weiterverarbeitung und Zurichtung doch immer nur Ausschussware bleiben würden. Um für derartige Leder noch einen annehmbaren Preis zu erzielen und sich vor Schaden zu schützen ist eine vegetabilische Nachgerbung anzuraten. Zu diesem Zwecke werden die sauer gegerbten Chromleder zunächst entsäuert. Bei der folgenden vegetabilischen Gerbung empfiehlt es sich mit möglichst schwachen Brühen zu arbeiten, besonders wenn die Chromleder noch etwas Säure enthalten. Ausserdem ist ein Zusatz von Kochsalz zu der Brühe von grossem Vorteil, da dadurch ein zu schnelles Anfallen des vegetabilischen Gerbstoffes vermieden wird, der andernfalls den Narben des Leders leicht rau und brüchig machen würde. Zur Herstellung der Brühen eignen sich sehr gut kaltlösliche Quebrachextrakte. Die Leder werden leicht durchgegerbt und können dann wie gewöhnlich weiter gearbeitet und zugerichtet werden.

Will man die Leder möglichst chromlederartig machen und die vegetabilische Nachgerbung verdecken, so kann man dies dadurch erzielen, dass man dem in bekannter Weise hergestellten Fettliquor einen passenden Anilinfarbstoff zusetzt. Bei genügender Zugabe des Farbstoffes kann durch Walken eine gute und völlige Durchfärbung erreicht werden. Durch die vegetabilische Nachgerbung ist das Leder voller geworden und überdies befähigt eine grössere Fettmenge aufzunehmen. Man hält deswegen den Fettliquor durch eine stärkere Dégraszugabe fetter wie bei reiner Chromgerbung. Bei der stärkeren Fettaufnahme sind diese Leder auch leichter weich zu machen, so dass man das Stollen durch Strecken und Kripeln ersetzen kann. Die so gearbeiteten Leder unterscheiden sich, wenn sie richtig zugerichtet sind, nur unwesentlich von den Ledern einer reinen Chromgerbung. Sie zeigen meistens etwas mehr Stand und der Narben erscheint, besonders wenn mit zu starken Brühen gearbeitet wurde, mehr gehoben und stärker markiert. Durch Bügeln kann dies ziemlich wieder ausgeglichen werden. Will man aber einen dem chromgaren Leder möglichst ähnlichen Narben haben, so kann man dies durch Nachgerbung mit Tonerdeseife erreichen. Die vegetabilisch leicht nachgegerbten Leder werden zu diesem Zwecke zuerst in ein neutrales Seifenbad und darauf in ein geeignetes Alaunbad gebracht. Durch das darauf folgende Trocknen wird die entstandene Tonerdeseife unlöslich. Die Zurichtung ist die gleiche, wie bei Chromledern. Auf diese Weise kann man ein Leder erhalten, welches sich im Griff, in der Milde, im Aussehn und auch im Tragen kaum von einem guten chromgaren Leder unterscheidet. Leder, die rein chromgar zugerichtet, stets nur Unterqualität geblieben wären und als solche zu einem niederen Preise hätten verschleudert werden müssen, können nach obigem Verfahren zu einem guten und verkaufsfähigen Oberleder gemacht werden.

F. G.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 434.

Collegium.

12. XI. 1910.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Bericht über die Versammlung der österr.-ungar. Sektion des I. V. L. I. C. am 28. Oktober 1910 in Wien.

Erstattet vom Schriftführer Dr. FR. NEUNER.

Der Vorstand Herr Direktor Kopecky eröffnete um 5 Uhr die Sitzung im Hörsaal der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Lederindustrie an der k. k. Staatsgewerbeschule im XVII. Wiener Gemeindebezirk und begrüßte die erschienenen Mitglieder und Gäste. Die Versammlung war sehr zahlreich besucht, es nahmen 14 Mitglieder daran teil. Als Gäste erschienen der Direktor der k. k. Staatsgewerbeschule, Herr Reg.-Rat Wilhelm Kalmann, der Referent für Gerberei-Gewerbeförderung im kgl. ungarischen Handelsministerium, Herr Josef Stodola, Herr Alexander Djalaljantz aus Teheran, ferner mehrere Fabrikanten und die Schüler des Werkmeisterkurses.

Herr Kopecky dankte im Namen der Sektion Herrn Reg.-Rat Kalmann für sein weitgehendes Entgegenkommen, das er bewies, indem er die Räume der Versuchsanstalt der Sektion für ihre Sitzung zur Verfügung stellte, worauf Herr Reg.-Rat Kalmann das Wort ergreift, um seiner Freude Ausdruck zu verleihen, die Sektion in den Räumen der Staatsgewerbeschule als Gast begrüßen zu können. Sein eifriges Bestreben werde es sein, die Schule dauernd im Kontakt mit der Praxis zu halten und er hoffe, dass sich die Anwesenden überzeugen lassen, dass die neue Organisation der Versuchsanstalt allen Teilen nur zum Heile gereiche. Die Ausdehnung des Unterrichtes für die Frequentanten des Werkmeisterkurses von einem auf zwei Jahre erwies sich als notwendig, um den Schülern nicht nur ein gediegenes fachliches Wissen sondern auch jenen Grad von allgemeiner Bildung zu vermitteln, dessen sie im Leben bedürfen. — Er heisse die Versammlung nochmals willkommen und wünsche den Verhandlungen vollen Erfolg.

Von Herrn Prof. Dr. Paessler war ein Entschuldigungs- u. Begrüssungsschreiben eingelaufen.

Hierauf fand als erster Punkt der Tagesordnung, die Führung durch das neue Heim der Versuchsanstalt statt, die Herr Prof. Kohnstein übernahm. Die Anstalt nimmt einen vierstöckigen Trakt im Hauptgebäude der Staatsgewerbeschule ein. Im Souterrain befindet sich ein Rohwarenmagazin, ferner die Aescherei mit 2 Weichen, 6 grossen und 6 kleinen Aeschergeschirren, Beizhaspel, Waschfass und Bandmesserspaltmaschine. Die grossen Geschirre sind aus Beton und fassen 1,700 m³. Die kleinen sind aus Steingut.

In einem weiteren Raume ist die Chromgerberei untergebracht. Sie enthält 2 grosse Gerbefässer, 1 Schmierfass, 1 Ausreckmaschine, 2 Einhäng-

bottiche und 1 Färbehäsel. Ferner sind im Souterrain noch 4 weitere grosse Räume, in welchen vegetabilisch gegerbt wird. Dazu ist ein Farbengang mit 8 Geschirren, ferner 2 Versetzbottiche, 1 Farbhaspel und 1 Gerbfass vorhanden.

Im Parterre befindet sich der grosse Zurichtsaaal mit der Stossmaschine, der Falzmaschine, Stollmaschine, Glanzmaschine, der Walze, einem heizbaren Schmierwalkfass und der Messmaschine. Daneben dient ein kleinerer Raum der Pelzzurichterei (Läuterfass, Bimsmaschine). Endlich sind im Parterre noch 2 Färberäume und 2 gut eingerichtete Trockenstuben.

Im I. Stock befinden sich die Kanzlei und das Laboratorium des Fachvorstandes, die Bibliothek, die grosse, reichhaltige Sammlung und das Lehrzimmer.

Im II. Stocke sind 2 Professoren-Laboratorien, der Mikroskopiesaal, das Schülerlaboratorium und ein Laboratorium für Vorgeschrittene.

Herr Kopecky dankte im Namen der Sektion Herrn Prof. Kohnstein für die Führung und gab der Ueberzeugung Ausdruck, dass mit der neuen Einrichtung und der neuen Organisation der Anstalt etwas wirklich wertvolles und bedeutendes geschaffen sei.

Es folgten nun die angemeldeten Vorträge. Herr Prof. Kohnstein sprach: „Ueber die Wirkung des Lichtes in der Gerberei, insbesondere in der Chromgerberei“ und Dr. Neuner: „Ueber die Aufnahme von vegetabilischem Gerbstoff und Chromgerbstoff durch Hautpulver aus gemeinsamer Lösung“. Die Vorträge werden seinerzeit veröffentlicht werden.

Nun erstattete Herr Prof. Kohnstein einen Bericht über den Kongress des I. V. L. I. C. in Paris vom 18. bis 22. September 1910, der mit Dank zur Kenntnis genommen wurde.

Vorstand Kopecky berichtete, dass die Aktion der Sektion im österreichischen Gerbstoffhandel, die alleinige Gültigkeit der offiziellen Methode durchzusetzen, von vollem Erfolge begleitet war.

Endlich wurde in dieser Sitzung, Herr Prof. Jos. Schneider, eines der ältesten und bewährtesten Mitglieder der Sektion einstimmig in das erweiterte Exekutivkomitee des I. V. L. I. C. gewählt.

Um 1/28 Uhr fand die Sitzung nach vollkommen harmonischem Verlauf ihr Ende.

Ferdinand K. Kopecky,
Vorstand der österr.-ungar. Sektion.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Report of the British Section Meeting of the I. A. L. T. C.

A meeting of the British Section was held at the University College, Nottingham on Saturday, October 29th. Mr. J. T. Wood, Chairman of the British Section, presided, eighteen members and Associates being present.

For the ensuing year, the following officers were elected:

Chairman	Mr. J. T. Wood,
Vice President	Prof. H. R. Procter,
Hon. Treasurer	M. A. R. Paniker,
Hon. Secretary	Dr. J. Gordon Parker.

Dr. Parker reported on the results of the Paris Conference and outlined the work which was done and referred to the various commissions that had been appointed and requested those members of the British Section who could assist any of the referees in their work, to volunteer and to at once communicate their desire to partake in the work or give any information which would be of service to the referees in drawing up their reports.

Mr. Arnold Seymour-Jones gave an interesting resumé of his work with Professor Procter on the determination of acids in tan liquors. The paper will be published in the Journal of Society of Chemical Industry at an early date and is of an extremely valuable nature.

Mr. Douglas Law then read a paper, by himself and Dr. H. J. Sand, on an electro metric method of determining the acidity in tan liquors, which had been suggested to them by Mr. J. T. Wood, in which Dr. Sand's special potentiometer was used to determine the neutral point of the liquor.

Dr. Sand afterwards gave a practical demonstration and shewed how this could be readily applied for the determination of the amount of hydrogen ions in liquor and, therefore, more or less directly determine the plumping properties of the acids present in a tan yard.

Dr. Parker reported on the work of determination of water of crystallisation in leather and shewed that when magnesium, aluminium or sodium sulphates were employed to weight leather, by the drying of the leather in the stoves some of the water of crystallisation was driven off, that as the leather lay in the warehouse it gradually absorbed moisture until the salts were saturated to the maximum amount of water of crystallisation; therefore, in the analyses of leather it was correct to report epsom salts or other salts with the normal amount of water of crystallisation.

Some preliminaries with regard to the London Conference were discussed but it was decided that it was too early to take any definite steps at present.

The Journal „Leather“ was appointed the official organ of the British Section and it was decided to hold the next meeting in London, if possible during the last week in January.

A vote of thanks to the Chairman and to the University authorities for the use of the room concluded the proceedings.

November 1st. 1910.

Joseph T. Wood,
President.

Report on Tannin Analysis.

*Supplement to the report of Prof. H. R. Procter,
Collegium No. 424, page 341 and ff.*

BASINS FOR EVAPORATION.

1. It is obvious that suitable basins must not be so heavy as to impair the delicacy of weighing, must have a smooth surface to facilitate cleaning, and must be easily replaceable. Cost is also an important consideration in

most laboratories, as a large number are required, (usually six for each simultaneous analysis).

2. They must remain constant in weight after exposure to heat and steam, and moderate exposure to air after drying.

3. They must neither act on the tannin solutions employed in analysis nor be attached by them.

4. They must permit of rapid evaporation.

A large number of determinations have been made in the Leeds Laboratory to test 2, 3 and 4.

CONSTANCY OF BASINS.

2. In order to determine this, the basins were carefully washed and wiped on a towel and after heating for 1 hour in an air-oven at 110° were allowed to stand in desiccators over calcium chloride for 30 minutes and rapidly and accurately weighed; and this procedure was repeated seven times or more, great care being taken as to the uniformity of conditions. Each pair of basins was placed in a separate desiccator, and the same was used each time.

TABLE I.

No.	Description of basins	Depth.	Diameter	Approx. Weight	Mean error in weighing
1	Silver, flat bottom, vertical sides	2 cm	9 cm	29.5 grm	0.0006 grm
2	Nickel, flat bottom, vertical sides	2 cm	7 cm	35.7 grm	.0010 grm
3	Jena glass, flat bottom vertical sides	1.7 cm	8.5 cm	42.8 grm	.0008 grm
4	Thin glass, Al. covers, flat bottom, vertical sides . .	2.1 cm	8 cm	33.6 grm	.0013 grm
5	Thin glass, watch-glass covers, flat bottom, vertical sides	2.8 cm	6.8 cm	41.2 grm	.0009 grm
6	Porcelain all glazed, flat bottom, curved sides	2 cm	9—7 cm	45.0 grm	.0005 grm
7	Porcelain flat bottom, curved sides, unglazed underneath	2 cm	9—7 cm	54.2 grm	.0007 grm
8	Platinum, curved bottom and sides	3.8 cm	7.5 cm	38.2 grm	.0007 grm
9	Silica, Thermal syndicate, flat bottom, curved sides . . .	1.3 cm 2 "	8—6 cm 9—7 "	37.7 grm	.0015 grm
10	Aluminum, flat bottom, curved sides, not burnished . . .	2.5 cm 3 "	7—5 cm 8—6.5 "	12.0 grm	.0010 grm

In this test the glazed porcelain and the silver make the best showing, but in no case are the errors very serious. The use of a cover rather increases than lessens the probability of error.

TABLE II. — Results.

Resins	Chestnut Extract 12/000				Mimosa D Extract 11/000			
	Juice taken for evapn		Residues from 50 c. c.		Juice taken for evapn		Residues from 50 c. c.	
	A	B	A	B	A	B	A	B
1. Silver	34 mins.	34 mins.	.3022	.3016	37 mins.	39 mins.	.2696	.2704
2. Nickel	65 "	68 "	.3010	.3008	65 "	69 "	.2706	.2716
3. Jena glass	65 "	69 "	.3026	.3024	60 "	64 "	.2712	.2692
4. Thin glass-Al. — covers	70 "	—	.3016	—	75 "	—	.2680	—
5. Thin glass, clock glass covers	90 "	105 "	.3018	.3008	95 "	105 "	.2696	.2698
6. Porcelain — all glazed	75 "	71 "	.3022	.3026	82 "	69 "	.2696	.2710
7. Porcelain — unglazed beneath	75 "	69 "	.3024	.3024	72 "	69 "	.2690	.2700
8. Platinum	62 "	62 "	.3010	.3014	70 "	70 "	.2688	.2686
9. Silica	110 "	—	.3018	—	120 "	—	.2692	—
10. Aluminium	100 "	—	.3010	—	60 "	—	.2700	—

Maximum difference between residues = .0018.

Maximum diff. between residues = .0036.

ACTION OF TANNIN SOLUTIONS.

No experiments were made as to the continued action in constant use, but it is known that Aluminium and nickel basins gradually lose weight; though if accurately weighed before use this is of small importance. Platinum, porcelain, silica and Jena glass remain practically constant for long periods, though weighing is always desirable as a precaution. Silver is also apparently unaffected.

To test the actual concordance of evaporations performed in different basins, sufficient quantities of solutions of Chestnut Extract 12 grm per litre, and Mimosa D., L. D. G. of 11 grm per litre were prepared and 50 c. c. carefully pipetted into each basin. The evaporation was made on an open steam bath with copper rings, and when all moisture had disappeared, the bottoms of the basins were carefully wiped, and dried at steam heat in a vacuum oven for 1 hour, and cooled for half an hour in desiccators before weighing. Each determination was in duplicate, and each pair of basins was in a separate desiccator. The process was repeated till the weight was constant. The numbers and description of the basins are the same as in Table I.

As will be seen the differences are small, and considerably smaller in chestnut than in the sulphited Mimosa D. Generally the duplicates are in better agreement than the results in different basins, but it is difficult to trace any cause which can arise from the different material of the basins or the variations in shape, which considerably affect the rate of evaporation. As it is evident that, other things being equal, the evaporation must be proportional to the surface of liquid exposed an attempt was made to eliminate this factor by using quantities of liquid proportional to the areas of the basins; but no account was taken of the depth of basins, which also tends to slow evaporation, and in some cases, owing to sloping or curved sides, it was impossible to make an accurate estimate of area. The results therefore which are given in Table III are not very conclusive, but the generally superior rapidity of metallic, and especially of silver basins is marked; the aluminium basins being however much slowed by their depth and conical form.

TABLE III.

Basin	Radius m. m.	Radius ² m. m.	c. c. liquor	Time of evaporation. Solution of Oakwood Ext.	Time of evaporation Solution of Mimosa D Ext.
Porcelain-unglazed bottom. Mean.	40	1600	65	130 mins.	121 mins.
„ glazed completely „	40	1600	65	100 „	97 „
Large Silica „	37.5	1406	57	115 „	118 „
Small „	34	1156	47	122 „	116 „
Large Aluminium „	35	1225	50	60 „	86 „
Small „	30	900	37	115 „	87 „
Glass, Al. cover. straight sides.	39	1521	62	87 „	98 „
„ glass cover „	34	1156	47	105 „	102 „
Jena glass „	43	1849	75	110 „	95 „
Nickel „	35	1225	50	77 „	60 „
Silver „	44	1936	79	75 „	50 „

The basins were evaporated on different holes in the two respective experiments, and were occasionally moved from hole to hole of the evaporating bath, during the operation, as apparently the rate of evaporation is not similar on each hole, and probably the supply of steam is not constant.

CONCLUSIONS.

All the basins tested are capable of giving good results on the steam bath, and glazed porcelain basins are for this purpose as satisfactory as any. For evaporation on a hot plate, as in the Reed evaporation, metallic and preferably silver basins are almost necessary, as the heat must be carried by conduction from the points of contact, and the possibilities of corrosion by the steam and by electrolytic action, which are a source of danger to metallic basins on the water-bath, are of course absent.

As regards form, basins of about 9 cm. diameter seem satisfactory. They should not be more than 2 cm. deep, and sharp angles between the sides and bottom are very objectionable as difficult to clean. The bottoms should be as flat as possible, and in no case higher in the centre than round the sides.

While the observations made are worthy of note, there does not seem any need for change in the present regulations. Covers for weighing are unnecessary and do not increase accuracy.

New method of colour measurement.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Farbe. — Une nouvelle méthode pour la détermination de la couleur.

The following is the form adopted by English chemists for reporting the new method of colour measurement.

It has been decided by the Conference of Paris 1910 that in addition to the ordinary tintometer measurement, colour measurement by the new method should be given, in order to familiarise the trade with it with a view to its official adoption in place of the tintometer.

The *Standard Colour* represents the proportion of red to yellow (with, if necessary, a small correction of \pm blue). + Blue represents that the colour is somewhat less brilliant; - Blue that is more brilliant than the standard, but not necessarily that it is darker or lighter.

The *Standard Strength* represents the quantity of extract (or of tannin) required per thousand parts of solution to give the standard colour in a cell of 1 c.m. thickness. It is obvious that the larger the standard strength required and the paler the extract and the larger the quantity which can be used without darkening the liquor. For fuller information see the Journal of the Society of Chemistry 1910, p 663-666 or Collegium 1910, p. 292-298.

Colorimeter Measurement.

The following are the results of the Colour-measurement, by the above method, of your sample of marked

STANDARD COLOUR:

Yellow =	
Red =	Blue.

STANDARD STRENGTH in 1 cm. cell.

Extract	grms. per litre.
Tannin	grms. per litre.

Notes and Queries. — Sprechsaal. — Tribune libre.

I. A. L. T. C.

I. V. L. I. C.

A. I. C. I. C.

Vor kurzem hat Prof. Stiasny (Collegium 1910, S. 300) auf eine Arbeit von Pauly u. Lockmann, über 2,3-Dioxybenzaldehyd (Berichte 1910, S. 1813) verwiesen und diese aus mir nicht recht ersichtlichen Gründen als Beweis gegen meine Schiff'sche Basentheorie der Formaldehydgerbung angeführt. Die Quintessenz des Hinweises ist, dass der 2,3-Dioxybenzaldehyd stark gefärbte Kondensationsprodukte mit primären Aminen liefert und die tierische Faser färbt. Dieses wäre aber meines Erachtens bei diesem aromatischen Aldehyd zu erwarten. Wir haben es ja hier mit einem Farbstoff, dem das Chromophor $-C=N-$ zu Grunde liegt und der zwei Hydroxyle in Orthostellung hat, zu tun. Beim aliphatischen Formaldehyd dagegen wird es nicht zu einer Farbstoffbildung kommen können und ist daher das Formaldehydleder farblos.

Bei dieser Gelegenheit sei hier erwähnt, dass ich während der letzten 2½ Jahre ununterbrochen am Problem der Formaldehydgerbung gearbeitet habe — meine Arbeiten auf diesem Gebiete sind z. Zt. noch nicht abgeschlossen — und dass ich bei der Hydrolyse von mit Formaldehyd gegerbtem Hautpulver nach der Emil Fischer'schen Methode auf eine Reihe von Formylderivaten verschiedener Aminosäuren gestossen bin. Dieses spricht augenscheinlich zu Gunsten meiner Schiff'schen Basentheorie. Ich hoffe, dass die Publikation dieser Arbeit, die voraussichtlich noch in diesem Jahre erfolgen wird, Herrn Prof. Stiasny späterhin von der Richtigkeit meiner Auffassung der Formaldehydgerbung überzeugen wird.

The University
Bristol, den 10. Oktober 1910.

M. Nierenstein.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 435.

Collegium.

19. XI. 1910.

Bewertung von Blauholz.

The valuation of Logwood. — Détermination de la qualité du bois de campêche.

Aus dem Chem. Laboratorium der Lederfabrik Franz Rieckh Söhne, Graz.

Von Ing.-Chem. GEORG GRASSER.

Bei der Redaktion eingelaufen am 24. IX. 1910.

Für die Wertsbestimmung von Blauholz gibt es mehrere Methoden, die einerseits auf quantitatives Ausfärben und kolorimetrische Messungen, andererseits auf die gewichtsanalytische Bestimmung der aus dem Holze extrahierbaren Bestandteile hinausführen. Von den letzteren dürfte wohl jene von Schreiner die besten Resultate ergeben, welcher für die Ermittlung der Farbstoffe im Blauholz die offizielle Methode der Gerbstoff-Analyse anwandte. Er bestimmte das „Gesamtlösliche“ dadurch, dass er eine bestimmte Menge von Blauholz in einem geeigneten Extraktionsapparat mit Wasser erschöpfte und einen aliquoten Anteil nach erfolgter Filtration eindampfte, zur Gewichtskonstanz trocknete und zur Wägung brachte. Einen weiteren Anteil der Lösung behandelte er auf bekannte Weise mit Hautpulver, welches alle „Farbstoffe“ aufnimmt, filtriert nach erfolgter Absorption derselben ab und dampft abermals eine aliquote Menge ein, trocknet sie wie früher und wägt sie. Die Differenz aus „Gesamtlöslichem“ und „Nichtfarbstoffe“ ergibt die Menge der in dem Holze vorhandenen „Farbstoffe“.

Da diese Methode nun einerseits dieselben unsicheren Resultate ergibt, welche die Gerbstoffanalyse noch häufig durch Verwendung verschiedener Hautpulver aufweist, andererseits dieselbe etwas umständlich und langwierig ist, versuchte ich eine schnellere Wertbestimmung für Blauholz ausfindig zu machen. Ich ging von der Tatsache aus, dass eine wässrige Blauholz-abkochung, mit Bleiacetat behandelt, alle Farbstoffe niederschlägt und dass aus dem Volumen des so erhaltenen Niederschlages ein ziemlich genauer Schluss auf den Farbstoffgehalt des Blauholzes gezogen werden kann.

Diese Arbeitsweise erlaubt allerdings nicht eine quantitative Bestimmung der Farbstoffe in einer einzigen Probe, dagegen lässt sie gute Vergleiche zwischen verschiedenen Mustern anstellen, sowohl in Bezug auf die Menge der löslichen Farbstoffe als auch auf die relative Leichtlöslichkeit derselben.

Für den regelrechten Gang der Warenkontrolle der einlaufenden Blauholz-mengen und Muster arbeitete ich auf folgende Weise:

Ich extrahierte 5 g bestes gemahlenes Campecheholz mit einem Wassergehalt von 10,5% in einem Extraktionsapparat mit Wasser, wofür ich vorteilhaft den von mir konstruierten Apparat (vergl. Collegium No. 424, S. 345—347) benützte. Die Erschöpfung des Materials mit einer Wassermenge von 200 ccm

war in ca. 1½ Stunden erfolgt. Nach beendeter Extraktion ergänzte ich die Lösung auf 250 ccm und nahm 50 ccm davon, versetzte sie mit 20 ccm einer 20%igen Bleiacetatlösung und füllte unter Umrühren der Flüssigkeit einen Teil derselben in ein Centrifugen-Röhrchen mit Teilung und centrifugierte dieses ca. 5 Minuten lang in einer Handcentrifuge. Nach dieser Zeit hatte sich der gesamte Bleifarbstoff-Niederschlag ziemlich fest an das untere Ende des Röhrchens angesetzt und konnte das Volumen abgelesen werden, welches in diesem Falle 1.7 ccm betrug. Die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit war noch durch äusserst feine, suspendierte Teilchen blau gefärbt, im übrigen aber nahezu klar. Durch 24stündiges Stehen hatten sich jedoch auch diese Spuren so abgesetzt, dass die darüberstehende Flüssigkeit farblos erschien, dennoch hatte das Volumen des Niederschlags keine ablesbare Zunahme erfahren. Hieraus ist ersichtlich, dass eine richtige Ablesung auch nach 5 Minuten langem Centrifugieren möglich ist.

Ich stellte mir nun aus einer Anzahl Blauholzmustern auf gleiche Weise je eine Extraktlösung von 200 ccm aus 5 g Material her, versetzte je 50 ccm derselben mit je 20 ccm Bleiacetatlösung (1:20) und centrifugierte wieder gleiche Mengen während der Zeit von 5 Minuten. Die Resultate waren tatsächlich entsprechend der Güte der Muster verschieden, indem die Volumina der Niederschläge von 0.5 bis 1.3 ccm variierten.

Aus dem angeführten Beispiel ersieht man nun deutlich, dass ein Vergleich verschiedener Blauholzmuster leicht geführt wird, wenn überall dieselben Bedingungen eingehalten werden. Handelt es sich um die laufende Kontrolle einer bestimmten Blauholzmarke, so lassen die erhaltenen Zahlen sofort eine Zunahme resp. Abnahme an Farbstoffgehalt erblicken.

Will man nun bekannte Muster mit anderen vergleichen, so zeigt auch die Grösse des Volumens des Niederschlags die Güte der einzelnen Marken an.

Dass eine gesättigte Blauholzabkochung gegenüber einer sehr verdünnten wahrscheinlich nicht relative Volumen der Niederschläge mit Bleiacetat liefert, war voraussichtlich und deshalb notwendig, jene Konzentrations-Grenze zu ermitteln, welche für diese Art der Wertbestimmung einwandfreie Resultate ergibt. Zu diesem Zwecke stellte ich mir eine Anzahl von Blauholzextrakt-Lösungen verschiedener Konzentration her, versetzte je 50 ccm derselben mit 20 ccm Bleiacetatlösung (1:20) und centrifugierte schliesslich je 10 ccm der gut durchmischten Reaktionsflüssigkeit während der Zeit von 5 Minuten.

Es zeigte sich nun, dass in konzentrierteren Lösungen nicht die Volumina der Niederschläge mit der gelösten Extraktmenge äquivalent sind und z. B. eine doppelt verdünnte Lösung ein grösseres Volumen an Niederschlag ergab, als der Hälfte der nicht verdünnten Lösung entsprochen hätte. Erst bei Lösungen, die ca. 0.3% Substanz gelöst hatten, trat verlangte Uebereinstimmung in Volumen und Substanzmengen ein. Nachstehende Tabelle soll ein Bild für die geeigneten Konzentrationen der Lösungen vorführen:

(Siehe Tabelle Seite 463.)

Da man als durchschnittlichen Farbstoffgehalt des Blauholzes 10% annehmen kann, so ergibt sich hieraus die Notwendigkeit, für die Extraktion nicht mehr als 4—6 g Blauholz pro 200 ccm Wasser zu nehmen, um nicht zu konzentrierte Lösungen zu erhalten, deren Resultate ungenaue Angaben liefern.

Substanzmenge pro 100 ccm:		Niederschlags-Volumen pro 10 ccm Reaktionsflüssigkeit:
16	g Extrakt	6.35 ccm
8	" "	5.50 "
4	" "	5.30 "
2	" "	4.00 "
1	" "	3.00 "
0.5	" "	2.50 "
0.25	" "	1.20 "
0.125	" "	0.60 "
0.0625	" "	0.30 "
0.0312	" "	0.15 "

Da auch die verschiedene Schnelligkeit des Centrifugierens einen kleinen Fehler ergeben könnte, ist es also ratsam, die Prüfung eines neuen Materials stets so vorzunehmen, dass man gleiche Mengen eines bekannten Musters (Type) und der unbekannten Probe mit gleichen Wassermengen während gleich langer Zeit extrahiert, aliquote Teile der Lösungen mit je der gleichen Menge Bleiacetatlösung versetzt und nun gleiche Volumen der Reaktionsflüssigkeiten gleichzeitig centrifugiert.

Auf diese Weise erhält man unbedingt genaue Resultate, die ohne weiteres mit einander verglichen werden können und über den tatsächlichen Wert der Ware Aufschluss geben.

Bezüglich der Reinigung der gebrauchten Gläser erwähne ich noch, dass die Blauholzfarbe ziemlich fest an den Glaswänden haftet und auf mechanische Weise nur schwierig zu entfernen ist. Fügt man jedoch einige Tropfen chromsäure-hältige Schwefelsäure zu und benetzt damit die befleckten Stellen, wäscht diese dann erst mit wenig Wasser nach, so dass Erhitzung eintritt, so ist alle löslich gemachte Farbe durch Wasser, Schrot oder Bürste sofort entferntbar.

Die Beschaffenheit des heutigen Leders und anderer Einbandstoffe: ihr schneller Verfall, dessen Ursachen und Massregeln zum Schutze dagegen.¹⁾

The nature of modern leather and other bookbinding material, its rapid decay, causes and remedy. — Les propriétés du cuir d'aujourd'hui et d'autres étoffes pour reliure: leur rapide désagrégation, ses causes et mesures pour prévenir cette désagrégation.

a) Referat von Kustos Prof. Dr. LOUBIER-Berlin.²⁾

Die Bibliotheken haben in den letzten Jahrzehnten mit dem Leder ihrer Einbände schlechte, sehr schlechte Erfahrungen gemacht. Mit nur allzu grosser

¹⁾ Nach gütigst von den Verfassern eingesandtem Sonder-Abdruck aus dem „Zentralblatt für Bibliothekswesen“, Jahrg. 1910, S. 322—349.

²⁾ Die beiden Referate, a) von Prof. Dr. Loubier und b) von Direktor Dr. Paalzow wurden von den Verfassern auf der 11. Versammlung Deutscher Bibliothekare in Nürnberg im Mai 1910 vorgetragen.

Berechtigung sind von den Bibliothekaren Klagen erhoben worden, dass die Haltbarkeit des für die Einbände verwendeten Leders sich ausserordentlich verringert habe. Man hat an den neueren Einbänden der letzten Jahrzehnte einen frühzeitigen Verfall des Leders wahrgenommen. Dieser schnelle Verfall des Einbandleders muss den Bibliothekar, der doch auf Jahrhunderte lange Konservierung der Bibliotheksabände bedacht ist, mit Schrecken und mit grosser Sorge für die Zukunft der seiner Obhut anvertrauten Bücher erfüllen. Hier ist ein Uebelstand vorhanden, der die Bibliotheken auf das Schwerste schädigt, der ihnen grosse Kosten für umfangreiche Reparaturen und Neubinden langer Reihen von Bänden schon verursacht hat und für Jahre hinaus verursachen wird, Kosten, die sich nach früheren Erfahrungen mit Einbandledern in solchem Umfange nicht voraussehen liessen.

Ich habe es für notwendig erachtet, Ihnen, meine Herren, eine Anzahl neuerer Bibliotheksabände vor Augen zu führen, an denen sich dieser frühzeitige Verfall des Leders leider allzu greifbar bemerklich gemacht hat (siehe die Abbildung). Es sind Bände aus den 60er, 70er, 80er, 90er Jahren, die also erst 50, 40, 30, 20 und sogar noch weniger Jahre alt sind, und nicht etwa Bände, die besonders stark gebraucht und abgenutzt wären. Und ich muss hinzufügen, dass für diese Bände nicht etwa, um zu sparen, billige Materialien, billiges Leder verwendet worden ist, sondern was Sie hier in diesem Verfall vor sich sehen, ist Leder, das um seiner besonderen Haltbarkeit willen seiner Zeit besonders empfohlen wurde.¹⁾

Wenn diese Einbände so überraschend schnell, so ungeahnt schnell vollkommen verfallen sind, so darf man m. E. dafür weder den Buchbinder, der sie angefertigt, noch den Lederhändler, der die Felle geliefert, ich glaube auch nicht einmal den Lederfabrikanten, der die Felle hergestellt hat, verantwortlich machen. Alle diese drei Faktoren haben, wie ich annehmen muss, damals nach bestem Gewissen gehandelt, wenn sie dieses Leder hergestellt, verkauft, verarbeitet und als haltbar empfohlen haben. Sie alle konnten es nicht vorher wissen, dass die hier verarbeiteten Lederarten so schnell vergehen würden. Dieser Verfall ist in der Hauptsache in den neu eingeführten Verfahren ihrer Herstellung und Zubereitung begründet, neuen Verfahren, die erst erprobt werden mussten, deren zerstörenden Einfluss auf das Material erst die praktische Erfahrung an den Tag brachte.

Meine Herren, nachdem wir nun diese schmerzlichen Erfahrungen gemacht haben, nachdem wir den schnellen Verfall der neueren Bucheinbändler festgestellt haben, ist es unsere Pflicht, nachzuforschen, welches die Ursachen dieses Verfalles sind, und nachdem die Ursachen herausgefunden sind, zu überlegen, welche Massregeln zum Schutze gegen diese Schädigung der Bibliotheken, zur Beseitigung dieses Uebelstandes ergriffen werden können und müssen.

¹⁾ Die vorgezeigten (und hier abgebildeten) stark verfallenen Einbände sind der Bibliothek des Kgl. Kunstgewerbe-Museums in Berlin entnommen. Auf Veranlassung des Direktors dieser Bibliothek Dr. Jessen hielt der Berliner Ledergrösshändler Wilhelm Bolle im Verein für deutsches Kunstgewerbe in Berlin am 11. Mai 1904 einen Vortrag über die „Haltbarkeit der Leder für Bucheinbände und feine Lederarbeiten“. Nach den Ausführungen des Herrn Bolle wählte die Bibliothek des Kunstgewerbe-Museums andere, haltbarere Leder für ihre Einbände.

Die Engländer haben in ihren Bibliotheken dieselben schlimmen Erfahrungen gemacht, wie ich sie Ihnen soeben aus meiner eigenen Praxis handgreiflich vor Augen geführt habe. Ich bin in der Lage, Ihnen hier eine Abbildung zu zeigen [aus: Report of the Committee on leather for bookbinding. London 1905, Titelbild], die ein ganz getreues Seitenstück zu meiner ausgestellten Reihe von Originalen bildet. Es sind da 7 Bände aus englischen Bibliotheken abgebildet, Maroquin- und Kalbleder-Einbände, die innerhalb der letzten 50 Jahre ausgeführt, ganz genau dieselbe Zerstörung des Leders aufweisen.

Die Engländer rückten gegen diesen Feind vor, sobald er rekonnoziert war. Die Lederfrage wurde zuerst mehrmals auf den Versammlungen der Library Association diskutiert. Und 1899 wurde in der Central School of Arts and Crafts in London eine Spezialversammlung von Interessenten unter dem Vorsitz des bekannten Buchbinders Cobden-Sanderson abgehalten. Nach mehrfachen Verhandlungen erschien dieser Versammlung die Angelegenheit von so grosser Bedeutung, dass man beschloss, die Society of Arts aufzufordern, die Frage gründlichst weiter zu verfolgen. Die Society of Arts ernannte nun ein Komitee von 20 Mitgliedern, das sich aus Bibliothekaren, Buchbindern, Lederfabrikanten, Lederhändlern und Chemikern zusammensetzte, um die Frage ganz gründlich und wissenschaftlich zu untersuchen. Dieses Komitee veröffentlichte 1901 einen Bericht u. d. T.:

Report of the Committee on leather for bookbinding.
Society for the encouragement of Arts, Manufactures & Commerce.
London, printed by William Trownce, 1901,

trat dann zu weiterer wissenschaftlicher Untersuchung einiger Spezialfragen noch einmal zusammen, und veröffentlichte den Report in erweiterter Form unter Beigabe von Abbildungen und Lederproben im Jahre 1905:

Report of the Committee on leather for bookbinding.
Edited for the Society of Arts and the Company of Leathersellers by
the Viscount Cobham and Sir Henry Trueman Wood. London, published
for the Society of Arts by George Bell & Sons, 1905 (Preis 10 sh.).

Die Kosten dieser wertvollen Publikation trug die Society of Arts, unterstützt durch die Summe von £ 250, die die Leathersellers' Company dazu beisteuerte.

Auf diesem ausserordentlich gründlichen erweiterten Report von 1905, der die ganze Frage, man kann sagen erschöpfend behandelt, beruhen in der Hauptsache meine folgenden Ausführungen, die ich auch aus meinen eigenen Erfahrungen erweitert habe.

Ich zitiere aber noch eine andere, den Report ergänzende kleine Publikation:

Leather for libraries. By E. Wyndham Hulme, J. Gordon Parker,
A. Seymour-Jones, Cyril Davenport, and F. J. Williamson. London,
published for the Sound Leather Committee of the Library Association
by the Library Supply Co., 1905 (Preis 2 sh. 6 d.).

Das Buch enthält 5 Aufsätze verschiedener Verfasser, von denen drei ebenfalls dem grossen Committee on leather angehörten.

Ich darf auch hinzufügen, dass ich kürzlich in London Gelegenheit genommen habe, mit dreien von den Mitgliedern des Committee, Mr. Davenport

vom British Museum und den Buchbindern Cobden-Sanderson und Douglas Cockerell die Lederangelegenheit eingehend zu besprechen und daraufhin die Einbandschäden im British Museum und in der National Art Library des South Kensington Museums zu besichtigen.

Und schliesslich lassen Sie mich auch das ausgezeichnete Buch von Douglas Cockerell: Bookbinding, and the care of books.

A text book for bookbinders and librarians. London, John, Hogg, 1901 erwähnen, weil Mr. Cockerell darin auch die Resultate des Report of the Committee on leather kurz zusammengefasst hat. Die deutsche Uebersetzung dieses Buches (Lpz. 1902) wimmelt von Uebersetzungsfehlern namentlich in den Buchbinder-Fachausdrücken, obgleich die Uebersetzung von einem Fachmann (Felix Hübel) herrührt.

Ich habe das Thema für unsere Verhandlungen weiter gefasst, als ich selbst es zu behandeln gedenke. Ich möchte mich meinerseits darauf beschränken, von dem Leder für Bucheinbände zu sprechen, und überlasse es meinem Herrn Mitreferenten, die anderen Einbandstoffe zu behandeln.

Lassen Sie mich Ihnen nun berichten, auf welche Weise das genannte englische Komitee zu Werke gegangen ist.

Das Komitee verschickte an eine grosse Zahl englischer Bibliotheken eine Umfrage, die 37 Bibliotheken beantworteten.

Die 1. Frage lautete: Ist ein Verfall der Ledereinbände zu konstatieren gewesen? Darauf antworteten 31 Bibliotheken mit ja, 2 mit nein, 4 unentschieden. Und auf die Unterfrage: Was ist als Grund dafür anzusehen? lauteten 21 Antworten: Gas, 6 Antworten: schlechtes Leder.

Die 2. Frage lautete: Was für eine Ledersorte halten Sie für die beste für Bucheinbände? Maroquin und Schweinsleder wurden von fast allen empfohlen, Leinen von 6, Kalbleder von 3, Pergament von 3; Seehund von 1 (einem Mitglied des Komitees).

Die 3. Frage lautete: Wie sind die Beleuchtungs-, Heizungs- und Lüftungseinrichtungen? — 21 hatten elektrisches Licht, die früher Gaslicht hatten. Heizung: Heisswasser und offene Feuer (Kamine). Ventilation gut in 20 Fällen.

Die 4. Frage lautete: Werden regelmässige Mittel zum Schutze gegen den Verfall gebraucht? — 25 Antworten: keine Mittel, 4: Ueberreiben mit Vaseline, 2: mit Lederfett (cuirine, dégras); 1 (ein Mitglied des Komitees): mit Möbelpolitur.

Nun ernannte man zwei Unterkomitees. Das erste bestand aus 1 Bibliothekar (Mr. Davenport vom British Museum), 1 Chemiker (Dr. Gordon Parker, Direktor eines Laboratoriums für Lederuntersuchung) 1 Lederfabrikanten und 2 Buchbindern. Diese besuchten eine Anzahl Bibliotheken, verglichen an deren Beständen die Haltbarkeit der verschiedenen Einbandleder, die zu verschiedenen Zeiten benutzt worden sind, und prüften die lokalen Bedingungen für die Erhaltung der Einbände.

Das zweite Unterkomitee bestand aus 5 Herren: 4 Chemikern und 1 Lederfabrikanten. Es hatte wissenschaftliche Untersuchungen zu führen über die Art des Verfalls, dessen Ursachen, über die Herstellung von Lederarten, wie sie sich gerade für dauerhafte Einbände eignen, ferner über die geeignete Behandlung des Leders durch die Buchbinder und gute Aufbewahrung der Bände.

Die Resultate der Untersuchungen sind nun folgende:

Die Einbandleder früherer Zeiten haben gut gehalten. Eine Verschlechterung in der Haltbarkeit macht sich seit 1830 bemerkbar, in auf-



Lederbände aus den Jahren 1859—1899, die den frühzeitigen Verfall der neueren Einbandleder darstellen.

fallender Weise seit 1860 (das letztere habe ich auch meinerseits festgestellt). Es gibt Einbände, die einen offenbaren Verfall des Leders nach 10, ja sogar nach 5 Jahren aufweisen.

Am auffallendsten ist der sog. rote Verfall, the „red decay“, der das Leder verbrennt, rot färbt und brüchig macht. Man konstatierte einen älteren roten Verfall um 1830, der, nur bei Kalblederbänden bemerkt, das Leder zwar hart und brüchig macht, bei dem aber die Oberfläche noch fest bleibt und durch Reiben noch nicht so leicht abgerieben werden kann. Von 1830 ab tritt der rote Verfall bei verschiedenen Lederarten ein.

Sehr schlimm ist der neuere rote Verfall, der 1860 beginnt. In zahlreichen Fällen verfällt das Leder vollkommen an allen Stellen des Einbands, die dem Licht und der Luft ausgesetzt waren. Das Leder ist ganz ausgetrocknet, ausgedörrt, es zerbricht und zerfällt in einen feinen roten Staub bei der leichtesten Reibung z. B. mit dem Fingernagel. Der Rücken zerbricht zuerst an den Gelenken und dann weiter in allen seinen Teilen; das Leder ist vollkommen zerfressen.

Ich verweise dazu auf meine ausgestellten Beispiele. Besonders eklatant sind darunter die Einbände der Gazette des beaux-arts (Bd. 7—10 der Abbildung). Der Jahrgang 1859, ein offenbar gleichzeitiger französischer Halbfanzband hat sich tadellos gehalten, der deutsche Halbleinenband des Jahrgangs 1865 ebenso; sein Leinenrücken zeigt keinerlei Verfall. Dagegen sind die Bocksaffianbände der Jahrgänge 1876 und 1880, die 1879 und 1880 in Berlin gebunden wurden, vollkommen verfallen. Genau dieselben Zerstörungen habe ich im British Museum gefunden.

Und zwar zeigt sich dieser verderbliche rote Verfall nicht etwa nur an den viel gebrauchten Bänden, sondern in demselben Masse an Bänden, die so gut wie unbenutzt auf den Bücherbrettern gestanden haben. Im Gegenteil, man hat wahrgenommen, dass die Bände, die dauernd im Gebrauche waren, sich sogar im Durchschnitt besser gehalten haben. Man meint, dass der fettige Schweiss der Hand der Benutzer sie besser konserviert habe, weil ihnen dadurch etwas Fett zugeführt worden sei. Deswegen glaubt man auch, dass eine leichte Nachfettung den Verfall des Leders wenigstens etwas aufhalten kann. Ich selbst habe mit Vaseline und mit gutem Schuhcrème, die mit einem weichen Lappen auf die Bände gerieben werden, Versuche gemacht. Man muss das natürlich mit Vorsicht und in sehr kleinen Mengen auftragen.

Dieser rote Verfall ist am meisten da beobachtet worden, wo die Bücherräume besonders hell sind und geheizt und mit Gas beleuchtet worden sind. Licht und Wärme, ganz besonders direktes Sonnenlicht und Gasdünste, sind ohne Zweifel für die Konservierung der Lederbände nachteilig. Aber wenn das Leder der modernen Einbände, besonders Schaf-, Kalb- und Ziegenleder, in demselben Raume unter denselben Beleuchtungs- und Beheizungsbedingungen zerfallen ist, wo das Leder der älteren Bände, vom 15., 16., 17., 18. Jahrhundert, sich gut, oft tadellos erhalten hat, so muss eben das neue Leder die Bedingungen für den schnellen Verfall in sich tragen, und in weit stärkerem Masse auf die schädlichen Einwirkungen von Licht und Wärme reagieren. Das ist das punctum saliens, — in der Zubereitung des Leders, in der Gerbung, in der Färbung und der weiteren Zurichtung der neuen Leder liegt der Hauptgrund des Uebels. Das haben die ausserordentlich mannigfaltigen und gründlichen chemischen Untersuchungen und experimentellen Versuche, für die wir dem englischen Lederkomitee grossen Dank wissen müssen, erwiesen.

(Fortsetzung folgt.)

No. 436.

Collegium.

26. XI. 1910.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Aus Kopenhagen gelangte die traurige Mitteilung zu uns, dass dort

Herr Valdemar Boegh

am 13. November ds. Js. an einer Lungenentzündung, 46 Jahre alt, gestorben ist.

Er war einer der Mitbegründer unseres Vereins und korrespond. Schriftführer der skandinavischen Sektion. Mit grösstem Interesse verfolgte er die Vorgänge im Verein; er war ein treuer Besucher unserer Hauptversammlungen, Mitglied der Internationalen Analysenkommission und hat als solcher durch eifrige Mitarbeit die Frage der Gerbstoffanalyse mit manchem wertvollen Beitrag gefördert. Auch als Mitarbeiter des „Collegiums“ ist er unseren Lesern bekannt geworden. Wir werden ihm ein ehrenvolles Gedenken bewahren. (Died: Mr. Valdemar Boegh of Copenhagen. — Décédé: M. Valdemar Boegh, Copenhagen.)

Die Beschaffenheit des heutigen Leders und anderer Einbandstoffe: ihr schneller Verfall, dessen Ursachen und Massregeln zum Schutze dagegen.

The nature of modern leather and other bookbinding material, its rapid decay, causes and remedy. — Les propriétés du cuir d'aujourd'hui et d'autres étoffes pour reliure: leur rapide désagrégation, ses causes et mesures pour prévenir cette désagrégation.

a) Referat von Kustos Prof. Dr. LOUBIER-Berlin.

(Fortsetzung.)

Bevor ich Ihnen über die so wichtigen Resultate der Untersuchungen des Committee on leather, die ausführlich in dessen „Report“ niedergelegt sind, weitere Mitteilungen mache, halte ich es für angebracht, Ihnen einiges vom Leder und seiner Zubereitung zu berichten. Diejenigen der Herren Kollegen, die darüber vollkommen und besser wie ich orientiert sind, bitte ich um ihre gütige Nachsicht.

Leder ist die durch Gerben geschmeidig und gegen Fäulnis widerstandsfähig gemachte Lederhaut von Tieren. Die Tierhaut besteht aus der Oberhaut (Epidermis), der darunter liegenden Lederhaut (Corium), und

der Unterhaut, die die Lederhaut mit dem Fleische verbindet. Aus der mittleren, der Lederhaut also, wird durch Gerben das Leder bereitet. Sie muss dazu vorerst von der Ober- und Unterhaut befreit werden. Zu dem Zwecke wird die Haut durch Wässern und Walken erweicht und die Unterhaut durch Schabemesser entfernt. Zur Entfernung der Oberhaut mit den Haaren werden die Häute in Kalkgruben, in den sog. „Aeschern“ gebeizt, wonach sich die Oberhaut abtrennen lässt. Nun wird die Lederhaut gegerbt.

Es gibt 3 Arten von Gerberei:

1. Die Loh- oder Rotgerberei mit Pflanzenstoffen: Eichenlohe, Sumach, Katechu u. a. In der Lohgerberei werden die Buchbinderleder gegerbt,
2. Die Mineralgerberei mit mineralischen Verbindungen: die Weissgerberei mit Alaun, in der das Leder weisse Farbe annimmt, und die Chromgerberei mit Chromsalzen, in der neuerdings Treibriemen sowie Sohl- und Oberleder für Schuhwaren hergestellt werden, und
3. Die Sämischerberei mit tierischen Fetten, Wal- und Fischtranen, in der Sämischeder oder Wascheder hergestellt wird.

Wir haben es hier nur mit der Lohgerberei zu tun. Das Gerben in Lohgruben dauert Monate, während das neuere Schnellgerbereiverfahren in Gerbbrühen aus Extrakten nur Wochen oder gar Tage in Anspruch nimmt. Die fertig gegerbten Häute werden von der anhängenden Lohflüssigkeit in klarem Wasser gereinigt und kommen dann zum Färben in das Färbebad. Sobald sie dieses verlassen haben, werden sie ausgewaschen, und da ihnen durch die Gerbsäure das Fett entzogen war, so werden sie auf der Narben-seite mit Talg, Tran oder Degras eingefettet. Darauf spannt man sie zum Trocknen auf.

Die nun folgende Zurichtung (Appretur, engl. finishing) besteht im Glätten der Narben-seite, dem sog. „Glänzen“, und im „Krispeln“ mit dem „Krispelholz“, wodurch das Leder geschmeidiger und die Narben ansehnlicher werden und mehr hervortreten. Zum Teil werden, leider vielfach, künstliche Narben eingepresst. Dicke Felle werden dünner geschabt oder mit der Spaltmaschine dünn gespalten (Spaltleder) und damit für die Zwecke des Buchbinders gebrauchsfertig gemacht.

Und nun muss ich Ihnen auch noch mitteilen, welche Lederarten es gibt, die für Bucheinbände verwendet werden, und welche Tiere sie uns liefern. Ich habe zur besten Veranschaulichung vor ihnen eine Anzahl verschiedener, heute gangbarer ganzer Felle ausgestellt, die mir eine der bedeutendsten Lederhandlungen in Berlin, Wilhelm Bolle, freundlichst zur Auslage auf dieser Versammlung zur Verfügung gestellt hat.

Für Bucheinbände kommen die folgenden Lederarten in Frage:

1. Ziegenleder (als Saffian oder Maroquin im Handel), das feinste und vornehmste Einbandleder, hergestellt in Deutschland, Frankreich, Marokko, in der Levante, in Südafrika (Kap-Saffian aus der Kapkolonie). Das ausländische Ziegenleder wird meist im Ausland gegerbt und in Europa gefärbt und zugerichtet. Ausserdem wird neuerdings in England verwendet das Nigerleder (engl. Niger-leather) afrikanisches Ziegenleder aus Guinea vom unteren Laufe des Niger-Flusses, durch die Royal Niger Company eingeführt, von den Eingeborenen vollkommen zubereitet. Das Ziegenleder wird

narbig (gros grain) oder mit niedergepressten Narben (écrasé) verwendet. Bocksaffian ist in Deutschland die Handelsbezeichnung für das ostindische Ziegenleder.

2. Kalbleder (glatt, ohne Narben), lohgar ungefärbt, oder verschieden gefärbt im Handel.

3. Schafleder. Bockleder ist in Deutschland die übliche Handelsbezeichnung für ostindisches Schafleder. Unter Spaltleder versteht man zumeist dünn gespaltene Schafleder.

4. Schweinsleder, naturfarben oder gelbbraun gefärbt im Handel.

5. Seehundleder (engl. sealskin), mit seinen kleinen natürlichen Narben oder mit grösseren künstlichen Narben im Handel.

6. Rindleder (ohne Narben), für Buchbinderarbeit jetzt wenig gebraucht, weil es dafür zu dick und hart ist. Es wird für Lederschnittarbeit verwendet. Gespalten könnte es wohl für Bucheinbände mehr in Frage kommen als bisher.

(Pergament ist bekanntlich kein Leder, sondern ungegerbte Tierhaut, die mit Kalk gebeizt und mit Bimsstein geglättet wird. Für Bucheinbände wird Kalb-, Schaf- und Schweinspergament verarbeitet.)

Ich musste diese allgemeinen orientierenden Bemerkungen über die Technik der Lederbereitung und die Arten des Einbandleders hier einschieben, weil ich eine ungefähre Kenntnis davon bei meinen folgenden Ausführungen voraussetzen muss.

Die Unhaltbarkeit des heutigen Einbandleders hat folgende Ursachen, die sämtlich in früheren Zeiten nicht vorhanden waren:

1. neue Methoden und Mittel bei der Bereitung des Leders, und zwar
 - a) beim Gerben
 - b) beim Färben
 - c) bei der Zurichtung (Appretur)
2. weniger solide Technik der Buchbinder,
3. ungünstige Bedingungen der Aufbewahrung in den Bibliotheken:
 - a) grössere Wärme (infolge Heizung der Bücherräume)
 - b) Gasbeleuchtung mit schädlichen Dünsten
 - c) helleres Tageslicht als früher (in den neuen Gebäuden).

Was nun den ersten Punkt, die schädlichen Einflüsse bei der Gerberei, betrifft, so hat das englische wissenschaftliche Unterkomitee eine grosse Zahl von chemischen Untersuchungen verschiedenster Lederarten vorgenommen und ausserdem selbst viele Versuche mit verschiedenen Gerbemitteln und Gerbeverfahren gemacht und die so gegerbten Felle stückweise unter verschiedensten und teils sehr ungünstigen Bedingungen dem Tageslicht, dem direkten Sonnenlicht, verschiedener künstlicher Beleuchtung (Gaslampen, elektrische Lampen verschiedener Konstruktion), unter Gasdünsten, in verschieden hohen Temperaturen, in feuchter und sehr trockener Luft 30, 60 Tage z. T. 3 Monate lang ausgelegt. Es ist sehr interessant, über diese Versuche und ihre Resultate in dem „Report“ nachzulesen.

Ich muss mich darauf beschränken, Ihnen die Hauptresultate zu geben. Von den heute üblichen Gerbemitteln haben sich am meisten bewährt und als unschädlich erwiesen diejenigen, die der Pyrogallol-Gruppe angehören, ganz

besonders Sumach und auch Galläpfel. Sumach gewinnt man, indem man die Zweige und Blätter des Essigbaums oder Gerbersumachs pulverisiert. Dies Sumachpulver ist unter dem Namen „Schmack“ schon seit dem 18. Jahrhundert im Handel. Ich will noch bemerken, dass Eichenlohe, die früher von den Gerbern in Deutschland hauptsächlich gebraucht wurde und auch ein durchaus unschädliches Gerbmittel ist, eine rötliche Färbung des hellen Leders zurücklässt, wie Sie z. B. an dem mit Eichenlohe gegerbten ausgelegten Kalbfell ersehen. Deswegen nimmt das naturhelle Leder beim Färben die Farben nicht so gleichmässig und so rein auf, wie es heutzutage gewünscht wird. Sumach dagegen lässt das Fell in der Gerbung weiss und macht das Leder in hohem Grade aufnahmefähig für die verschiedensten Farben. Also soll man versuchen, nur mit Sumach gegerbte Felle zu bekommen.

Auch die Gerbung mit Galläpfeln ist gut und unschädlich. Das erwähnte und hier ausgelegte Niglerleder soll von den Eingeborenen in Guinea mit einer Art Galläpfel gegerbt werden.

Als schädlich haben sich die der Katechol-Gruppe angehörnden Gerbmittel erwiesen, weil sie stark säurehaltig sind und das Leder angreifen, z. B. das Quebrachoholz und in besonders hohem Masse die Cassiarinde die in Ostindien ausschliesslich zur Gerbung benutzt wird.

Die ostindischen oder wie sie auch genannt werden „persischen“ Schaf- und Ziegenleder, die wie gesagt unter der Handelsbezeichnung „Bockleder“ (für das Schafleder) und „Bocksaffian“ (für das Ziegenleder) ausserordentlich viel für Bucheinbände verarbeitet worden sind und als haltbar und verhältnismässig billig empfohlen wurden, sind die unhaltbarsten Leder, vor denen nicht genug gewarnt werden kann. Bücher, die in diese Leder gebunden sind, haben gezeigt, dass schon nach 12 Monaten der beginnende „rote“ Verfall bemerkbar war. Das wissenschaftliche Komitee ist geneigt anzunehmen, dass kein Einband aus diesen beiden ostindischen Lederarten, wenn er auf einem Bücherbrett Sonnenlicht und Gasdunst ausgesetzt ist, länger als 5—6 Jahre halten wird.

Ich füge hinzu, dass die von mir ausgelegten, so stark verfallenen Bände sämtlich aus diesem ostindischen Bockleder und Bocksaffian hergestellt sind. Der Einband von „Wölfflin, Die klassische Kunst“ (auf der Abbildung der 12. Band in der Reihe) ist erst im Jahre 1899 hergestellt und zeigt bereits am oberen Teile des Rückens den Beginn des „roten“ Verfalls.

Man hat auch versucht Leder für Bucheinbände in kombinierter Chrom- und Lohgerbung zu gerben, d. h. mit einer Verbindung von Chromsalzen und Galläpfeln, — eine Probe von solchem Schafleder, grün gefärbt, ist in den hinteren Deckel des „Reports“ eingeklebt. Der Bericht sagt (S. 60), es sei sehr wahrscheinlich, dass so gegerbtes Leder die Haltbarkeit des rein vegetabilisch gegerbten Leders übertreffen könne, aber wir ständen noch in den Versuchen und die Zeit allein könne die Haltbarkeit erweisen.

Welche Schäden können sich nun aus dem Färben des Leders ergeben?

In früheren Zeiten verwendete man nur Pflanzenfarben zum Färben der Felle. Deren Farbenskala war begrenzt. Zum Einfärben von Maroquin kannte man z. B. nur Rot, Blau, Oliv, Gelb. (Schwarz wurde es mit Alaun gebeizt.) Die anderen Leder, lohgare Kalb- und Schafleder, wurden in ihren, durch die

Lohe erzeugten, bräunlichen Farben belassen, und gelegentlich durch Sprenkeln und Marmorieren farbig belebt und gemustert. Nun wurden um 1870 die brillanten Teerfarben, die Anilinfarben, wie man sie gewöhnlich nennt, in die Lederindustrie eingeführt, die die verschiedensten Farbennuancen für die Einbändler gestatteten. Ihre Brillanz, ihre Leuchtkraft wurde noch erhöht und gleichmässiger gestaltet dadurch, dass man die Felle vor dem Färbebad in einer Lösung von Schwefelsäure badete. Das wurde und wird noch heute ganz allgemein angewendet und gereicht, wie Sie sich ohne weiteres denken können, den Fellen zum Verderben. Man liess sich von dieser Farbenschönheit bestechen und nahm diese Neuerung der Lederchemiker mit Begeisterung auf. Man kümmerte sich garnicht um die Dauerhaftigkeit solchen Leders, man sah nur auf die schöne Gleichmässigkeit der Farbe, und weder die Lederhändler, noch die Buchbinder noch ihre Auftraggeber fragten darnach, durch welche Methode diese Schönheit erreicht worden war. (Vgl. Hulme in „Leather for libraries“ Seite 9.)

Die chemische Untersuchung hat ergeben, dass die kleinste Quantität von Schwefelsäure vor oder im Färbebad sogleich von dem Leder absorbiert wird und sich unlöslich mit ihm verbindet, sodass auch das sorgfältigste Auswaschen sie nicht entfernen kann. Der „Report“ berichtet, dass ein Fell, in dem Schwefelsäure festgestellt war, 5 Tage und 5 Nächte ununterbrochen in fliessendem Wasser ausgewaschen wurde, ohne dass sich der festgestellte Prozentsatz von Schwefelsäure darin irgendwie verringert hätte. Die Schwefelsäure zerfrisst das Leder allmählich. Der Chemiker Lamb schlägt vor, statt der Schwefelsäure vor und in dem Färbeprozess Ameisensäure zu verwenden, die weniger schädlich sei. Wünschenswerter wäre freilich, derartige Säurebehandlung ganz zu vermeiden, wenn man dauerhafte Leder erhalten will, wie man sie für Bibliothekszwecke unbedingt haben muss.

Ich will nicht unterlassen Ihnen zu erzählen, mit welchen Worten der Geschäftsführer der Firma Wilhelm Bolle, Herr Tetzner, mit dem ich die hier ausgelegten Felle aussuchte, unsere Unterredung über Lederbeschaffenheit und Lederqualität abschloss: „Bitte sagen Sie den Herren Bibliothekaren, sie möchten bei der Beurteilung des Leders der Einbände nicht zu sehr auf der absoluten Gleichmässigkeit in der Oberfläche und in der Farbe des Leders bestehen, und immer bedenken, dass kleine Unebenheiten in den Narben, in der Färbung natürlich sind, in der natürlichen Beschaffenheit der Tierhaut begründet sind, und nur ganz beseitigt werden können, wenn man der Natur Gewalt antut. Man täte besser, die kleinen natürlichen Ungleichheiten mit in Kauf zu nehmen.“ Ja meine Herren, wenn wir wünschen, dass die Behandlung der Felle mit Schwefelsäure und anderen scharfen mineralischen Säuren unterlassen werde, so gibt es auch gewisse Ungleichheiten in den Farben der Felle, die die älteren Kunstbuchbinder nie gestört haben. Solche Ungleichheiten in der Färbung weisen z. B. in sehr hohem Masse die Felle des Niglerleders auf. Aber mancher der englischen Kunstbuchbinder, z. B. Douglas Cockerell, lieben die Ungleichheiten dieser Felle in der Farbe und in der Struktur, weil dadurch die Fläche belebt wird, und man sieht, dass das Fell gerade so und nicht anders gewachsen ist. Ich persönlich finde in den Ungleichheiten z. B. der Niglerlederfelle auch besondere Reize. Will man für ganz feine Arbeit, für Einbände mit reicher Handvergoldung der Decken

besonders gleichmässige und farbenreine Lederstücke haben, so muss man ohnehin aus einer Reihe von Fellen sich ein besonders schönes aussuchen, wie das die guten Buchbinder immer getan haben; ich brauche sie nur an Roger Payne zu erinnern.

Um auf die Verwendung des Schwefelsäurebades zurückzukommen, so lesen wir in dem „Report“, dass von 38 Proben von Maroquinledern, die geprüft wurden, 36 Schwefelsäure enthielten; von 18 Proben Schafspaltleder enthielten 12 Schwefelsäure, von 32 Kalbledern 27. Die 18 chemisch untersuchten Proben von sogen. „Persischem“ (d. h. richtiger ostindischem) Ziegenleder und 25 Proben von „Persischem“ Schafleder enthielten sämtlich Schwefelsäure, ebenso alle 6 untersuchten Proben von Schweinsleder. Alle diese Proben rührten aus englischen Fabriken her und waren entweder direkt vom Fabrikanten oder vom Händler oder von Buchbindern bezogen.

Die Proben, die man mit fremden Ledern machte, waren nicht besser. 8 Proben feinsten französischen Levante-Marquins hatten sämtlich Schwefelsäuregehalt, von 0,6 bis 1,3 Prozent, ebenso Proben verschiedener deutscher Ledersorten. Das beweist, dass das Schwefelsäurebad zum Brillantmachen der Farben allgemein angewendet wird.

Auch zu dem sog. „Einpökeln“ der noch nicht gegerbten sog. „grünen“ Häute für die Konservierung und den Transithandel wird eine Lösung von Schwefelsäure und Salz benutzt. So werden die Häute, die Neu-Seeland und Australien exportieren, eingepökelt, um erst in Europa gegerbt und gefärbt zu werden.

Also diese Schwefelsäurebehandlung zusammen mit den schädlichen Gerbemitteln rufen den frühzeitigen Verfall bei so vielen Lederarten hervor, wie ihn die Engländer festgestellt haben.

Was nun die Farben selbst, die beim Färben benutzt werden, betrifft, so ist durch viele Versuche festgestellt worden, dass man Leder mit vielen der Anilinfarben jetzt ebenso haltbar, lichtbeständig färben kann wie mit Farbhölzern. Man muss nur dafür Sorge tragen, dass man die Farben ohne starke Säuren und gefährliche Beizen aufbringen kann. Andere Farben wieder, sowohl natürliche wie künstliche, haben sich als schnell vergänglich erwiesen, sobald sie dem Licht nur kurze Zeit ausgesetzt wurden. Stark säurehaltige Farben greifen natürlich wieder das Leder in seiner Struktur an. Die Bezeichnungen der Anilinfarben und ihre Lichtbeständigkeit sind nach den Versuchen von Dr. Lamb in Tabellen dem „Report“ von 1905 als Anhang beigelegt. Dr. Lamb hatte 1500 Proben von anilingefärbten Lederstücken in einem Glashaus des Botanischen Gartens in Regent's Park in London dem direkten Licht ausgesetzt. Einige Farben waren nach 9 Tagen vollkommen verblühten, die lichtbeständigsten erst nach 397 Tagen. Ich kann hier nur soviel sagen, dass Rot, Blau, Schwarz sich im allgemeinen am besten gehalten haben. Ich selbst lege ein Stück rotbraunen Nigerleders hier nieder, das ich 6 Wochen lang halbbedeckt hellstem direktem Licht exponiert habe und das seine Farbe sehr gut gehalten hat.

Ich gehe nun über zu den Gefahren, denen das Leder bei der heutigen Art der Zurichtung ausgesetzt ist. Durch die Säuren, denen das Leder in der Gerberei und in der Färberei ausgesetzt war, wird es häufig zu stark entfettet. Ich sagte schon, dass es nach dem Färbegrad durch Talg, Tran und

Dégrads (d. i. Lederfett) auf der Narbenseite eingefettet werden muss. Aber die trockene warme Luft in geheizten Bücherräumen scheint das Leder der Einbände weiter auszutrocknen; man sieht und fühlt dem Leder die zu grosse Trockenheit an. Daher ist an manchen Bibliotheken versucht worden, es mit Dégrads oder Vaseline nachzufetten, was ich ja auch schon beiläufig erwähnte. Wieweit dieses Nachfetten dauernden konservierenden Einfluss hat, ist wohl noch nicht zur Genüge erprobt worden.

Weiter wird bei der Zurichtung darin gestündigt, dass man dem Leder künstliche Narben einpresst. Um es ansehnlicher und schöner zu machen, um das Publikum zu täuschen, wird das billigere Leder mit Narben versehen, die ihm das Ansehen wertvollerer Ledersorten geben. So gibt es seit 1860 kaum noch Schafleder, das wie Schafleder aussieht, sondern es bekommt durch künstliche Narbenpressung das Aussehen von Maroquin. Kann man an dem Fell selbst die Täuschung noch erkennen, so lässt sich das so zugerichtete Schafleder am fertigen Bucheinband oft garnicht von echtem Maroquin unterscheiden. Sogar nur wenige Buchbinder sind dazu im Stande, es gehört schon eine tüchtige Kennerschaft dazu. (Vgl. Kersten, Der exakte Bucheinband, Halle 1909, S. 5).

Werden diese künstlichen Narben unter starkem Druck heiss eingepresst, wie es die Regel ist, so leidet darunter die Festigkeit der Struktur des Leders, die Oberfläche kann auch dabei verbrannt werden. Also wem es auf die Haltbarkeit der Einbände ankommt, der bemühe sich, nur Leder mit natürlichen Narben zu verarbeiten, und dringe darauf, solches geliefert zu bekommen.

Ein weiterer Uebelstand ist der, dass das Leder, besonders Kalb- und Schafleder zu dünn gespalten wird, wozu man die Spaltmaschine gebraucht. Es ist ohne weiteres klar, dass durch so dünne Spalten die Faser des Leders zerschnitten werden muss und das Leder leicht reissen und brechen wird. Ich habe ein blaugefärbtes, ganz dünn gespaltenes Schafleder mit künstlicher Chagrinnarbung mit ausgelegt, als Beweis dafür, wie dünn Leder gespalten werden kann. Solches Leder ist natürlich für Bibliotheksbände ganz unbrauchbar.

Das billige Schafleder ist an sich nicht so unhaltbar, wie es unsere Buchbinder so gern behaupten; es darf nur nicht zu dünn gespalten werden und muss möglichst säurefrei gegerbt und gefärbt sein.

Freilich ist Schafleder das weichste, lockerste aller Einbandleder, nächstdem kommt Kalbleder; dann als sehr viel fester und ausserdem schöner das Ziegenleder. Wer nicht das beste ausländische Maroquinleder, das freilich auch das teuerste ist, nehmen kann, für den ist das deutsche Ziegenleder zu empfehlen, das mir als gut und dauerhaft angepriesen wird. Auch Seehundleder wird von dem englischen Komitee sehr empfohlen. Cockerell schreibt in seinem Buche, dass er mit dem Seehundleder noch keine Erfahrungen gemacht habe. Das kräftigste aller Einbandleder ist das Schweinsleder, das sich aber wohl nur für schwerere Bände eignen dürfte. Auch schmutzt es, wenn man es ungefärbt oder in der hellen braungelben Färbung verwendet, in der es gewöhnlich im Handel ist. Der „Report“ hat unter den in die Deckel eingeklebten Proben von empfehlenswerten Lederarten ein prachtvolles rotes Schweinsleder, das aber meines Wissens so nicht im Handel ist und erst auf Bestellung angefertigt werden muss. Das sozusagen

unverwüstliche weissgegerbte Schweinsleder, was sich vom 15. und 16. Jahrhundert her tadellos erhalten hat, ist für moderne Bücher zu schwer.

Das neuere russische Juchtenleder hat sich sehr schlecht bewährt, wie mir auch aus der Münchener Hof- und Staatsbibliothek versichert wird. Ich darf daran erinnern, dass gerade das Juchtenleder früher von Bibliothekaren wegen seiner Haltbarkeit gerühmt wurde und auch deswegen, weil es durch seinen starken Geruch die Bücherwürmer fern halte (vgl. Graesel, Handbuch der Bibliothekslehre, S. 385).

Ich deutete schon an, dass die Technik der Buchbinder heute nicht mehr so solide ist wie in früheren Zeiten, und auch darin eine Gefahr für die lange Erhaltung der Bucheinbände liegt. Sie alle wissen, meine Herren, dass man ein Buch des 15. Jahrhunderts überhaupt kaum aus seinem alten Einband reissen kann. Die Heftung auf dicke Doppelbände, die Verbindung von Buchkörper und Einband sind, man kann sagen, eisenfest. Diese Festigkeit beruht auf der ausserordentlichen Solidität der Arbeit und aller Materialien, sie beruht aber auch auf der Schwere und Festigkeit der alten Druckpapiere. Auch im 16., 17., 18. Jahrhundert ist die Handarbeit des Buchbinders sehr gediegen, man kannte eben keine schlechten unhaltbaren Materialien für Bundschnüre, Heftfäden, Leim und Kleister, Pappe, Papier, vom Leder hier ganz abgesehen. Der Buchbinder von heute muss sich schon recht sehr umtun, bis er noch wirklich soliden haltbaren Heftzwirn und reine Hanfschnur und reinen säurefreien Leim und andere gute Materialien für seine Arbeit bekommt. Das Preisdrücken für seine Arbeit und die Konkurrenz mit der Grossbuchbinderei zwingt ihn häufig dazu, minderwertige billige Materialien zu verarbeiten. Das alles wollen wir bei der Beurteilung der heutigen Buchbinderarbeit im Vergleich mit derjenigen früherer Zeiten nicht ausser Acht lassen.

Will man vom Buchbinder wirklich haltbare Bände haben, so muss man ihm durch entsprechende Preise ermöglichen, nur beste Materialien für alle Details seiner Arbeit, z. B. für Heftfäden und Bundschnüre, zu verwenden. Allerdings muss man dann auch darauf dringen, dass er es tut.

Die Engländer empfehlen in ihrem „Report“, der ja, was ich besonders hervorhebe, unter Mitwirkung von 5 ihrer namhaftesten Buchbinder entstanden ist, folgende Normen für die Buchbinderarbeit für Bibliotheksbände:

1. Man soll nicht zu wenig Bünde nehmen, namentlich bei grossen Bänden, und die Bundschnüre nicht zu dünn, damit sie nicht an den Gelenken des Rückens zerreissen.

2. Man möge möglichst viel feste Rücken fertigen, bei denen das Leder fest auf den Buchrücken geklebt wird, statt der jetzt allein allgemein üblichen hohlen Rücken. Der hohle Rücken strengt das Leder in den Gelenken am Ansatz der Deckel zu sehr an, sodass es dort leicht bricht. Die hohlen Rücken werden mit harten Einlagen (Schrenz) gefüllt, und dadurch wird der ganze Rücken, auch das Rückenleder, hart und brüchig. Ich kann dabei wieder auf meine ausgestellten Beispiele verweisen. Ich füge aber hinzu, dass ein fester Rücken, der in der Tat sehr viele Vorteile hat, nur anwendbar ist, wenn das Buch weiches Papier hat, sodass die Blätter sich legen, wenn das Buch geöffnet ist. Bindet man Bücher mit hartem, sprödem oder dickem steifem Papier auf feste Rücken, so sperren sich die Blätter des geöffneten Buches. (Ich verweise hierzu auf die vortrefflichen Ausführungen und Abbildungen von Paul Kersten in seinem „Exakten Bucheinband“, Halle 1909, S. 151 ff.).

(Fortsetzung folgt).

No. 437.

Collegium.

3. XII. 1910.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Am 24. November verschied nach längerem Kranksein Herr
Landtagsabgeordneter

Nikolaus Andreas Reinhart,

Ritter hoher Orden, Seniorchef der Lederwerke Doerr
& Reinhart in Worms a. Rhein, Vorsitzender des Central-
vereins der deutschen Lederindustrie und des Kurato-
riums der deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie,
ordentliches Mitglied „honoris causa“ des I. V. L. I. C., im
Alter von 69 Jahren.

Der Verstorbene hatte sich als Teilhaber des Hauses Doerr
& Reinhart, dem er über 50 Jahre angehörte, ein umfangreiches fach-
liches Wissen erworben, das er nicht allein seiner Firma, sondern der
gesamten deutschen Lederindustrie durch seine Tätigkeit im „Central-
verein“ und im Kuratorium der deutschen Versuchsanstalt für Leder-
industrie zu Gute kommen liess. Der I. V. L. I. C. ehrte seine Ver-
dienste durch Ernennung zum ordentlichen Mitglied „honoris causa“
auf der Konferenz in Brüssel im Jahre 1908. Wir werden ihm ein
ehrenvolles Gedenken bewahren. (Died: Mr. Nikolaus Andreas
Reinhart of Messrs. Doerr & Reinhart, Worms on Rhine, Germany. —
Décédé: M. Nikolaus Andreas Reinhart de la maison Doerr
& Reinhart, Worms s. l. Rhin, Allemagne.)

Die Beschaffenheit des heutigen Leders und anderer Ein- bandstoffe: ihr schneller Verfall, dessen Ursachen und Massregeln zum Schutze dagegen.

*The nature of modern leather and other bookbinding material,
its rapid decay, causes and remedy. — Les propriétés du cuir
d'aujourd'hui et d'autres étoffes pour reliure: leur rapide
désagrégation, ses causes et mesures pour prévenir cette
désagrégation.*

a) Referat von Kustos Prof. Dr. LOUBIER - Berlin.

(Fortsetzung.)

3. Schwere Bände, die viel benutzt werden, Lexika, Kataloge und
andere Nachschlagewerke, sollten mit Handgriffen aus Leder zum Herausziehen

aus der Bücherreihe auf dem Bücherbrett versehen werden, damit nicht das Rückenleder am oberen Kapital zerreißt, an dem man die Bücher jetzt aus der Reihe herauszuziehen pflegt. Ebenso sind Metallschienen am unteren Rande gegen das Durchreiben der unteren Kanten der Einbanddeckel zu empfehlen.

4. Schwere Bände sollen nicht mit zu dünnem Leder überzogen werden, sonst bricht der Rücken an den Gelenken zu leicht. Und das Leder soll nicht an den Kanten der Deckel an der Rückenseite zu dünn geschärft werden.

5. Das Leder darf beim Beziehen nicht zu nass gemacht und an den Rückenkanten der Deckel nicht zu sehr gestreckt werden.

6. Man soll stets „durchausheften“ auf erhabene oder auf vertiefte Bünde, oder auf kräftige Leinenbänder, für die eine besonders haltbare Verfestigung vorgeschlagen wird (siehe die Abb. im „Report“).

7. Die Pappen der Deckel dürfen nicht zu scharfe Kanten gegen den Rücken bekommen, damit sie den Lederbezug nicht zerschneiden.

8. Bundschnüre wird man am besten durch Einschnitte im Pappdeckel einführen. Zu starkes Aufdrehen der Bundenden und zu kurzes Abschneiden derselben ist zu vermeiden, sie brechen sonst und reißen aus.

9. Das Sprenkeln und Marmorieren des Leders mit scharfen Substanzen z. B. Eisenvitriol ist schädlich, weil das Leder dadurch angegriffen wird. Die aufgebrachte Flüssigkeit frisst sich ein, das Marmormuster plästert öfters ganz ab aus der Oberfläche des Leders.

10. Oxalsäure zum Abwaschen der Einbände ist verwerflich. Wird zur Entfernung von Fett- und anderen Flecken reiner Essig genommen, so hat der keine schädlichen Folgen, aber scharfer Holzessig ist zu vermeiden.

11. Das Bestreichen mit Eiweiss schützt die Einbände wohl gegen atmosphärische Einflüsse, aber kann die Beweglichkeit der Leder an den Gelenken des Rückens beeinträchtigen. Ein leichtes Ueberziehen mit Firnis wird mehr empfohlen, wenn es überhaupt für nötig erachtet wird.

Ich komme nun zu dem letzten Punkt meines Themas: den schädlichen Einflüssen bei der Aufbewahrung der Bücher in den Bücherräumen und den Vorschlägen für deren Abhilfe.

Erstlich soll eine zu grosse Erwärmung der Bücherräume vermieden werden. Es ist ja bekannt, dass heisse, überhitzte trockene Luft den Einbänden schädlich ist, ebenso wie dem menschlichen Organismus.

Gasdünste haben sich als sehr verderblich für das Leder erwiesen (auch für die ausgestellten Bände, die früher in einem Büchermagazin mit Gaslicht standen). Durch die Einführung der elektrischen Beleuchtung ist wohl für die überwiegende Mehrzahl der Bibliotheken dieser Uebelstand glücklich beseitigt. Die Engländer haben auch erwiesen, dass Tabakrauch den Ledereinbänden schädlich ist. Das letztere spielt aber für unsere Bibliotheksverhältnisse kaum irgendwo eine Rolle.

Was das Tageslicht in den Bibliotheken anlangt, so weiss jeder Bibliothekar, dass direktes Sonnenlicht schädlich auf die Bücher und die Einbände einwirkt, also durch Vorhänge ausgeschaltet werden muss.

Das englische Komitee empfiehlt nach angestellten Experimenten, dass in besonders hellen und direktem Sonnenlicht ausgesetzten Bücherräumen ge-

färbte Fensterscheiben eingeführt werden sollten. Aber das Licht, das durch blaues und violettes Glas geht, hat sich für die Lederbände als fast ebenso schädlich erwiesen wie das durch weisse oder besser farblose Fenster einfallende Licht. Dagegen schützt schwach gelb oder olivgrün gefärbtes Glas vor der Zerstörung durch helles Tageslicht und Sonnenlicht. Es werden auch die Nummern gefärbter Cathedralgläser einer englischen Firma, die sich als günstig erwiesen haben, angeführt. Ich habe freilich keine Vorstellung davon, inwieweit solches gefärbtes Glas die Räume verdunkelt. Jedenfalls wäre weiteres Ausprobieren der Wirkung sehr erwünscht.

Die Aufbewahrung von Ledereinbänden in verglasten Schränken hat das Leder besser konserviert, als wenn die Bände auf offenen Regalen stehen. Kostbare Einbände sollte man in Schränken mit Glasscheiben aufbewahren, wie ich es im British Museum gesehen habe.

Werden diese Richtlinien für die Technik des Einbindens und für die Aufbewahrung der Bände befolgt, so werden die schädlichen Einflüsse, die auf die Bände wirken, nach einer Richtung hin eingeschränkt oder vermieden. Was die Schäden anbetrifft, die in der heutigen Herstellung der Einbandleder beruhen, so haben die Untersuchungen des englischen Lederkomitees dargetan, dass es auch heute möglich sein muss, haltbare Leder zu produzieren, wenn man die Leder in der Gerberei, in der Färberei und in der Zurichtung nach unschädlichen Verfahren mit den als unschädlich festgestellten Mitteln behandelt. Das Komitee hofft, dass die Unterweisungen, die sein Report gibt, wieder zur Herstellung guter haltbarer Leder führen werden, sodass derjenige, der solche haltbaren Leder braucht und kaufen will, sie auch wirklich bekommen kann. Man soll aber Garantien von den Fabrikanten und Händlern verlangen, die beweisen, dass man gute haltbare Felle vor sich hat, Garantien, auf jedem Felle angebracht, die bezeugen, wie das Leder hergestellt ist. In England hat man angefangen gedruckte Garantiezettel zu verlangen, die auf jedes gut hergestellte Fell aufgeklebt werden. Ich lasse einen Abschnitt von einem Maroquinfell mit einem aufgeklebten Garantiezettel zirkulieren, wie ihn das British Museum heute von seinen Lieferanten verlangt. Ich verdanke das Stück der Güte des Bibliothekars Davenport vom British Museum. Darauf ist vermerkt der Name des Lederlieferanten und der folgende Aufdruck: „This label is a Guarantee that this leather is Pure Sumach Tanned and free from Mineral Acids and all Deleterious Substances. Skin Nr. 5839“. In dem Buche „Leather for libraries“ haben im Anhang mehrere englische Firmen angegeben, dass sie für ihre Leder solche Garantie bieten.

Wenn eine Bibliothek nicht selbst die ganzen Felle für ihre Bucheinbände einkauft, wie es das British Museum z. B. tut, so sollte sie die Buchbinder, bei denen sie arbeiten lässt, unter Konventionalstrafen kontraktlich verpflichten, nur Leder von der verlangten Qualität zu verwenden und sich die Garantiezettel der verarbeiteten Felle einliefern lassen, unter der gleichzeitigen Versicherung, dass der Buchbinder sie für die Bibliotheksbinden wirklich verarbeitet habe.

Man muss auch zuverlässige chemische Laboratorien speziell für Lederuntersuchungen zur Verfügung haben, wie es den englischen Biblio-

thekaren z. B. in dem Laboratorium des genannten Dr. Parker zur Verfügung steht, mit dem die Library Association besondere Vereinbarungen getroffen hat.

Ich bin der Ansicht, dass wir darin noch weiter gehen und eine amtliche deutsche Prüfungsstelle für Leder einrichten und bestimmte amtliche Vorschriften einführen sollten für die Herstellung von Einbandledern guter Qualität, etwa von erster, zweiter, dritter Normal-Qualität, ähnlich wie wir es für die Papierfabrikation bereits haben. Und ich schliesse meine Ausführungen mit dem Antrage an die Versammlung deutscher Bibliothekare, die so wichtige Lederfrage zu weiterer Bearbeitung einer Kommission zu überweisen. Ueber die angeregten Schutzmassregeln und Garantie- und Prüfungseinrichtungen und über die Aufgabe und die Zusammensetzung einer solchen Leder-Kommission wird Ihnen mein Mitreferent, Herr Direktor Paalzow, nähere Vorschläge machen.

b) Korreferat von Abt.-Direktor Dr. PAALZOW.

Ich würde heute hier nicht vor Ihnen stehen, wenn Herr Prof. Loubier mich nicht aufgefordert hätte, zu seinem Vortrage das Korreferat zu übernehmen. Er wusste, dass ich in letzter Zeit in der Lage gewesen bin, mich über Leder und andere Einbandstoffe näher unterrichten zu müssen. Es hatte sich nämlich herausgestellt, dass an der Königlichen Bibliothek in Berlin die zu Einbänden verarbeiteten Materialien nicht mehr dauerhaft genug sind und der von Tag zu Tag steigenden Benutzung keinen ausreichenden Widerstand leisten. Ich bin also nicht aus eigener Neigung, sondern recht eigentlich durch die Bedürfnisse der Praxis dazu geführt worden, mich mit diesen Dingen zu beschäftigen. Deshalb glaubte ich mich der Aufforderung nicht entziehen zu sollen, von den Erfahrungen, die ich bisher gemacht habe, Ihnen etwas mitzuteilen.

Die Wahl eines guten Einbandleders ist für eine Bibliothek, deren Bestände sich reger Benutzung erfreuen, von nicht zu unterschätzender Bedeutung. Merkwürdigerweise herrscht über die Beurteilung der verschiedenen Ledersorten durchau keine Einstimmigkeit. Petzholdt hielt Schafleder für das geringste, für wertvoller Kalbleder und Saffian, während er Pergament und Juchten für das Beste erklärte. Von der Vorliebe für Juchten ist man mehr und mehr zurückgekommen, weil man es selten noch unverfälscht erhält. Ueber Kalbleder hat sich noch kürzlich der Berliner Buchbinder Paul Kersten in seiner Schrift über den exakten Bucheinband ziemlich geringschätzig ausgesprochen. Er sagt (S. 6): „Kalbleder, früher mehr angewendet als heute, ist zu Einbänden gar nicht zu empfehlen, es ist nach meinen Erfahrungen das denkbar ungeeignetste Leder für Einbände, nicht allein dass seine glatte Oberfläche sehr empfindlich und die geringste Lädierung deutlich sichtbar ist, auch die Haltbarkeit in sich selbst ist eine sehr problematische“. Alle von Petzholdt genannten Ledersorten mit Ausnahme des Pergaments, das ja eigentlich kein Leder ist, werden nun aber im allgemeinen von Rind- und Schweinsleder an Dauerhaftigkeit übertroffen. Interessant ist, dass die bekannte Londoner Leihbibliothek von Mudie, die auch eine Buchbinderei betreibt, für Volksbibliotheken Halbschafleder empfiehlt, für grössere öffentliche Bibliotheken (public libraries) aber Halbschweinsleder. Bände aus Kalbleder, Maroquin und Pergament werden nur zu Geschenkzwecken angepriesen.

Das in der Königlichen Bibliothek in Berlin fast ausschliesslich verarbeitete Leder ist sogenanntes Zylinderkalbleder, ein ungefärbtes, angeblich mit Eichenlohe gegerbtes Leder, das gespalten, gewalzt, glatt gestossen und augenscheinlich gebleicht ist. Da das Material ziemlich teuer ist und trotzdem seine Dauerhaftigkeit zu wünschen übrig liess — der Narben schilferte sich bei starkem Gebrauch ab, auch wurden nicht selten Stücke aus sogenannten doppelhäutigen Fellen bemerkt, was auf eine fehlerhafte Gerbung schliessen lässt —, so wurde beschlossen, von zuständiger Stelle ein Gutachten einzuholen. Das Material-Prüfungsamt in Berlin untersucht wohl Papier und Gewebe, aber kein Leder. Deshalb wandte sich die Königliche Bibliothek an die Versuchsanstalt für Lederindustrie in Freiberg in Sachsen, deren Vorsteher Prof. Dr. Paessler bei uns in Deutschland als der erste Kenner des Leders und seiner Fabrikation gilt. Dieser hatte die Freundlichkeit, unsrer Bitte bereitwillig zu entsprechen. Er empfahl als Einbandleder für Bibliotheken, an dessen Haltbarkeit besonders hohe Anforderungen gestellt werden, ein naturfarbiges, ausschliesslich mit reinem sizilianischem Sumach gegerbtes Kalb- oder Schweinsleder. Er schrieb zugleich, dass bei der Herstellung Mineralsäuren, wie Schwefelsäure und Salzsäure nicht verwendet werden dürften; auch ein Bleichen des Leders sei unzulässig. Kalbleder habe den Vorzug der grösseren Weichheit, sei aber empfindlicher gegen Abnutzung. Schweinsleder sei zwar härter, aber auch widerstandsfähiger. Es sei allerdings möglich, das Leder so zu färben, dass seine Haltbarkeit dadurch nicht verringert werde. Da aber die durch das Färben etwa herbeigeführten Beschädigungen sich Anfangs nicht ohne weiteres feststellen liessen, so empfehle es sich, naturfarbige Leder zu verarbeiten und von gefärbtem Leder ganz abzusehen.

Diese Aeusserung des anerkannten Sachverständigen ist gewiss von grossem Werte, lässt aber doch noch eine Reihe von Fragen offen, die sich uns aufdrängen. So die Frage nach den zulässigen Gerbstoffen. Herr Prof. Paessler hat für Einbandleder, das lange halten soll, die Gerbung mit reinem sizilianischen Sumach als allein zulässig bezeichnet. So weit ist nicht einmal die englische Kommission gegangen, die die Gerbung mit reiner Eichenlohe und mit Galläpfeln nicht beanstandet hat.

Auf dem Gebiet der Gerbstoffe, wie in der Lederindustrie überhaupt, haben die letzten Jahrzehnte bekanntlich eine vollständige Umwälzung gebracht. Es war die Zeit des Uebergangs vom handwerksmässigen Betrieb zum Fabrikbetrieb. Die neue Zeit wird in der Gerberei hauptsächlich durch zwei Momente charakterisiert: durch das Aufkommen zahlreicher neuer Gerbstoffe und durch die Einführung verschiedener Maschinen zur mechanischen Behandlung der Häute. Schon im 18. Jahrhundert war vorgeschlagen worden, die damaligen Gerbstoffe zum Teil durch andere vegetabilische zu ersetzen. Sie können darüber Langes und Breites in der Oekonomischen Enzyklopädie von Krünitz nachlesen. Es blieb aber bei Versuchen und Vorschlägen; das Handwerk war zu konservativ, um seinen Betrieb wesentlich umzugestalten. In den letzten Jahrzehnten, etwa seit 1860, wurden dagegen die verschiedensten vegetabilischen und mineralischen Stoffe in die Gerberei eingeführt. Der Grossbetrieb besass die Mittel, um sich die Gerbstoffe aus allen Teilen der Erde zusammenzuholen. Zugleich wurde die chemische Wissenschaft in grösstem Massstabe für die Gerberei nutzbar gemacht. Der Gerbprozess setzt sich

zusammen aus einer Reihe von Vorgängen chemischer und physikalischer Natur, die zum Teil recht verwickelt sind. Nicht alle diese Vorgänge sind bisher aufgeheilt, aber doch manche, so dass man nicht mehr allein auf Empirie angewiesen ist, sondern mit Hilfe der gewonnenen Erkenntnisse die Verfahren vereinfachen und verbilligen kann, freilich nicht selten auf Kosten der Solidität der Ware. Die Verwendung der exotischen Gerbstoffe, die alle bedeutend stärker sind als Eichenlohe und dem Gerber durch Abkürzung der Zeitdauer der Gerbung die Möglichkeit geben, sein Kapital schneller umzusetzen, hat zunächst zu dem Ergebnisse geführt, dass die Leder viel weniger haltbar wurden. Auch die Benutzung der Maschinen trug dazu bei, die Qualität des Leders zu verschlechtern, weil man den Fellen beim Ausrecken und anderen Manipulationen zu viel zumutete. Mir ist von einem Lederchemiker, Herrn Dr. Franz Jörissen in Berlin, dem Verfasser eines kürzlich erschienenen Buches über die deutsche Leder- und Lederwarenindustrie, versichert worden, dass die schlimmsten Zustände auf diesem Gebiet jetzt bereits überwunden seien. Einerseits wisse man jetzt aus Erfahrung, wie stark man ein Fell mit der Maschine in Anspruch nehmen dürfe, andererseits hütte man sich, die heftig wirkenden exotischen Gerbstoffe ungemischt zu verwenden. Man benützt zum Beispiel eine Mischung von 50 bis 60 Prozent Eichenlohe mit Quebrachoholz und Sumach und glaubt damit gute Resultate zu erzielen. Von der Ansicht, dass die Gerbung mit reiner Eichenlohe das Ideal sei, sind die deutschen Gerber mehr und mehr abgekommen.

Derselbe Lederchemiker, den ich soeben erwähnte, hat mir versichert, dass die deutsche Lederindustrie heute der englischen vollständig ebenbürtig sei. Im Gegensatz dazu hat Herr Georg Hulbe, der in Hamburg und Berlin Werkstätten für kunstgewerbliche Lederarbeiten besitzt, mir mitgeteilt, dass er Rindleder, wie er es für seine Lederschnittarbeiten und kunstgewerblichen Bucheinbände braucht, in Deutschland nicht habe erhalten können. Er lasse das Rindleder für seinen Bedarf in einer englischen Gerberei mittels reiner Eichenlohegerbung herstellen. So viel dürfte unbestritten sein, dass das Einbandleder, das uns jetzt in Deutschland zum Kauf angeboten wird, vielfach ein fragwürdiges Produkt ist, während man in England, allerdings gegen gutes Geld, einwandfreies Buchbinderleder kaufen kann. Das ist das Verdienst der von der Society of arts eingesetzten Kommission. Die englische Lederindustrie bemüht sich jetzt, verschiedene Arten von Einbandleder herzustellen, das nach den Vorschriften der Society of arts hergestellt ist.

Ähnlich wie es in England geschehen ist, müssen wir auch bei uns in Deutschland vorgehen. Wir müssen zunächst der Lederindustrie sagen, welche Anforderungen wir an Leder, das für Bibliothekseinbände Verwendung finden soll, zu stellen haben, und wollen dann abwarten, ob die Industrie auf unsere Wünsche eingehen wird. Erst dann, wenn sich ergeben sollte, dass die deutsche Industrie nicht gewillt ist oder nicht die Fähigkeit besitzt, Leder von den verlangten Eigenschaften herzustellen, sollten wir daran denken, unsern Bedarf in England zu decken.

Das weitere Vorgehen denke ich mir dann so, dass bestimmte Sorten von Einbandleder genau beschrieben und mit einer festen Handelsbezeichnung versehen werden. Der Fabrikant haftet dafür, dass seine Ware die verlangten Eigenschaften besitzt, und versieht jedes Fell mit einem entsprechenden

Stempel. Wenn der Fabrikant mit seinem Namen dafür eintritt, dass er die Gerbung in bestimmter Weise vorgenommen hat, so ist das unter Umständen ein sicherer Schutz als alle chemischen Untersuchungen, mit denen man wohl feststellen kann, ob mineralische Säuren verwendet sind, aber nicht, auf welche Art ein Leder gegerbt ist, weil die Arten der Gerbung zu mannigfach und die chemischen Unterschiede der Gerbstoffe an dem fertigen Produkt nicht mehr erkennbar sind.

Damit die Bibliotheken die Gewissheit haben, gutes Einbandleder zu erhalten, müssen sie das Leder entweder selbst in ganzen Fellen kaufen, sei es vom Fabrikanten oder vom Händler, oder aber vom Buchbinder die Vorlegung der Rechnung verlangen. Der Buchbinder kümmert sich im allgemeinen sehr wenig um die Haltbarkeit des Leders, das er verarbeitet. Der Geschäftsführer einer grossen Berliner Lederhandlung hat mir versichert, dass noch niemals einer seiner Abnehmer sich nach der Haltbarkeit eines Leders erkundigt habe. Sie richteten ihre Aufmerksamkeit immer nur darauf, wieviel ein Leder kostet, wie es aussieht und ob es sich gut verarbeiten lässt.

Mit dem Herrn Referenten bin ich der Ansicht, dass es sich für den Deutschen Bibliothekartag empfiehlt, nach englischem Vorbild eine Lederkommission einzusetzen, die eine Anzahl von Technikern kooptiert. Diese Kommission wird zu prüfen haben, wie Leder, das zu Einbänden der deutschen öffentlichen Bibliotheken verwendet werden soll, beschaffen sein muss, und welche Garantien und Kontrollen für die Güte des Leders eingeführt werden sollen. Nach meiner Ansicht wird die Kommission namentlich auf folgende Punkte zu achten haben:

1. Welche Sorten Leder sind zuzulassen? Hierbei ist darauf hinzuweisen, dass die Haltbarkeit des Schweinsleders sehr von der Art der Gerbung abhängig ist. Man findet häufig Schweinsleder, das zu sehr ausgetrocknet ist. Ob ostindisches Schaf- und Ziegenleder, das bei den englischen Bibliotheken verpönt ist, auch bei uns ganz ausgeschlossen werden soll, kann zweifelhaft sein. Die Gerbung erfolgt in Indien allerdings meist mit Cassiaholz, einem Gerbstoff, der die Haltbarkeit beeinträchtigt. Anders dürfte es jedoch zu beurteilen sein, wenn ein europäischer Grossindustrieller, wie etwa die angesehene deutsche Firma Karl Simon Söhne in Kirn an der Nahe, in Indien eigne Gerbereien unterhält, so dass er es in der Hand hat, einen einwandfreien Gerbstoff zu verwenden.

2. Damit bin ich schon zu dem zweiten Punkt gekommen, der Art der Gerbung. In dieser Beziehung ist zu untersuchen, ob ausser Eichenlohe und Sumach noch andere Gerbstoffe zugelassen werden sollen. Ich bin gebeten worden, darauf hinzuwirken, dass hierbei auch geprüft wird, ob chromgares Leder für Bibliotheken geeignet ist.

3. Weiter handelt es sich um das Spalten, Fetten, Färben und Walzen des Leders. Darf das Leder gespalten werden? Gordon Parker, der englische Lederchemiker, verbietet es durchaus und gestattet nur ein gelindes Ausschärfen des Leders. Nach seiner Angabe wird die Faser des Leders durch das Spalten zerstört. Wichtig ist auch der Fettgehalt, der übrigens chemisch nachgewiesen werden kann. Parker behauptet, dass ein Leder mit natürlicher Fettnahrung viel länger hält, als solches, das künstlich gefettet ist. Ferner wird es sich fragen, ob von gefärbtem Leder ganz abgesehen werden soll.

Ungefärbtes Leder schmutzt leicht, und das Färben braucht nicht notwendig die Haltbarkeit zu beeinträchtigen. Wenn eine zuverlässige Firma dafür garantiert, dass beim Färben keine Mineralsäure angewendet worden ist, so dürfte das genügen. Endlich ist zu prüfen, ob die Haltbarkeit des Leders durch Walzen und Glattstossen leidet.

4. Auch an das fertige Produkt müssen gewisse Anforderungen gestellt werden. Ein gutes Einbandleder soll ziemlich dehnbar sein. Auf die Dehnbarkeit dürfte also die Prüfung auszudehnen sein. Ferner ist die Zerreißfestigkeit und die davon verschiedene Ausreißfähigkeit des Leders von Wichtigkeit, ebenso die Widerstandsfähigkeit des Narbens gegen Abscheuern. Freilich braucht ein hoher Grad von Festigkeit nicht verlangt zu werden, und die Festigkeit ist nicht so wichtig, wie das Fehlen schädlicher Säuren. Denn wenn mineralische Säuren angewandt wurden, so tritt unfehlbar nach einiger Zeit ein Verfall des Leders ein, wenn auch dessen Festigkeit ursprünglich eine genügende war.

5. Schliesslich ist zu untersuchen, wie der Buchbinder das Leder verarbeiten soll, und ob besondere Konservierungsmittel sich empfehlen. Herr Georg Hulbe rät, das Leder der Einbände nicht mit Leim zu befestigen, der in der Regel schädliche Säuren enthält, sondern nur mit Buchbinderkleister. Er schreibt mir ferner über die Behandlung des Einbandleders: „Vor dem Ueberziehen der Seiten (dem Einpappen) muss das Leder leicht mit Kleisterwasser grundiert, dann mit Eiweiss überfahren und, nachdem Titel und Vergoldung angebracht sind, geglättet werden. Zum Schluss würde ich empfehlen, das Leder mit einem ganz feinen Lack zu überziehen. Dieser Lack bietet den denkbar grössten Widerstand gegen die schädlichen Einflüsse, die in der Luft jeder Grossestadt enthalten sind.“ Als ein solcher Lack käme wohl Zaponlack in Betracht, ferner das Zellit. Der Lack hat auch die Eigenschaft, dass er die Fläche glatt macht, wodurch die Reibung beim Einstellen und Herausnehmen eines Bandes vermindert wird.

Bei allen ihren Arbeiten wird die Kommission auf den Kostenpunkt besondere Rücksicht nehmen müssen. Bei der Schmalheit unsrer Buchbinderfonds ergibt sich einfach das Problem: wie ist mit den geringsten Kosten die denkbar grösste Haltbarkeit des Leders zu erreichen? Zu diesem Zwecke werden die Preise verschiedener Ledersorten für ein einheitliches Flächenmass, etwa ein qdm zu vergleichen sein. Wenn eine billigere Sorte haltbar genug für unsere Zwecke ist, brauchen wir nicht zu einer teureren zu greifen. Dem Beispiele des Britischen Museums, wo Maroquin das gewöhnliche Einbandleder ist, werden wir schwerlich folgen können.

Die Lederkommission wird also ein reiches Programm haben. Da für uns nur die Beschaffenheit des heutigen Buchbinderleders von praktischer Bedeutung ist, so ist es nicht nötig, ausserdem noch zu untersuchen, wie in früheren Zeiten das Leder der Einbände sich gehalten hat. In dieser Beziehung sind die in England angestellten Ermittlungen auch für uns vollkommen ausreichend.

Damit kann ich das Leder verlassen, um mich nun kurz noch den andern Einbandstoffen, namentlich dem Kaliko, dem Leinen und den Ueberzugspapieren zuzuwenden.

(Schluss folgt.)

No. 438.

Collegium.

10. XII. 1910.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

Section Française de l'Association Internationale des Chimistes de l'Industrie du Cuir.

Réunion du 18 Septembre 1910.

La séance est ouverte à 10 heures du matin sous la présidence de M. Louis Meunier, président, (salle du Syndicat Général des Cuirs et Peaux de France, 10 rue de Lancry, à Paris).

Sont présents: M. M. J. Prévot, vice-président, U. J. Thuan, secrétaire, A. Gagnard, trésorier, E. Pineau, G. Hugonin, de la Bruère, Schell, Armand, Abt, Noyer, J. Vaillant, Chambard, de Korsak, Jouve, Gerngross, Chevreaux.

Le président après avoir donné lecture des dépêches et lettres d'excuses, aborde les questions inscrites à l'ordre du jour.

1^o Compte-Rendu par le Bureau du mandat qu'il vient de remplir pendant ces deux dernières années.

M. Louis Meunier prenant la parole au nom des membres du bureau montre le grand essor pris par la Section Française depuis le dernier Congrès de Bruxelles. Le nombre des membres qui était en Sept. 1908 de 26 effectifs et de 38 associés, soit de 64 au total, s'élève maintenant à 36 effectifs et 49 associés soit un total de 85 membres, ce qui fait une augmentation de 21 membres en 2 années. Par ses travaux techniques, par ses intéressantes réunions, par le nombre toujours croissant de ses membres, la Section Française montre de jour en jour l'importance qu'elle prend dans l'Association Internationale aussi bien que dans l'Industrie française des cuirs. Le Congrès international de Paris doit du reste être une nouvelle preuve de la bonne organisation de la Section Française et du rôle important qu'elle est destinée à jouer à l'avenir.

2^o Programme des Réceptions du Congrès de Paris; compte-rendu de l'organisation.

Le programme détaillé a été publié dans le No. 425 du „Collegium“. M. Meunier explique alors les nombreuses démarches nécessitées par l'organisation du Congrès, et se fait l'interprète de tous les membres présents pour remercier, plus particulièrement les membres du bureau parisiens, qui se sont dévoués à cette organisation. M. le Président, écrira des lettres de remerciements, à M. Appell, doyen de la Faculté des Sciences de Paris qui a si gracieusement prêté à la Section Française l'Amphithéâtre de Chimie à la Sorbonne, à M. Roy Président de la Chambre Syndicale des Fabricants d'Extraits Tinctoriaux et Tannants de France, pour la très aimable réception

organisée le Mardi 20 Sept. au Trianon Palace, à Versailles, à Mr. P. Peltèreau Président du Syndicat Général des Cuirs et Peaux de France pour le magnifique Banquet de clôture organisé au Pré-Catelan en l'honneur des congressistes étrangers, le Mercredi 22 Sept. et enfin aux différents présidents des Chambres syndicales qui ont accepté de participer à la Réception du Palais d'Orsay le Dimanche soir 18 Sept.

M. le Président rappelle que la Section Française avait ouvert une souscription pour aider la caisse du trésorier dans les nombreuses dépenses nécessitées par l'organisation du Congrès, et en particulier pour la promenade en automobile de Paris à Versailles du Mardi 20 Sept. Il remercie au nom de la Section Française les aimables bienfaiteurs qui ont voulu être pour une bonne part dans le succès et la réussite du Congrès de Paris, et il donne le détail de cette souscription :

M. M. Caspari, Defais & Cie.	100 Frs.
Watrigant & Cie.	20 „
Huillard & Cie.	50 „
Henry Frères (Soissons)	20 „
Dacosta	50 „
Société de Champlan	60 „
Société Corse pour le traitement des bois	40 „
Ottenheim Fils	10 „
Fortier-Beaulieu	25 „
Cie Fse du Havre	100 „
Gustave Vaillant	20 „
Rey Frères	50 „
Etabl. Gondolo	100 „
Les Fils de Luc	100 „
Lutz Krempf	50 „
A. Frémaux	50 „

845 Frs.

3° Renouvellement du Bureau pour deux années.

M. le Président Meunier demande aux membres présents de bien vouloir élire un nouveau bureau, il demande qu'à l'avenir le bureau soit nommé pour 2 années et que l'Assemblée générale de la Section Française ait lieu au moment du Congrès International. De plus, au nom du bureau sortant, M. Meunier demande que l'on augmente de 4 membres le Comité de la Section Française. Les propositions du Président sont adoptées à la majorité, et on procède ensuite à l'élection des membres du Comité.

M. Louis Meunier est élu Président.

M. Jules Prévot est élu Vice-Président.

M. Urbain J. Thuau est élu Secrétaire.

M. André Gagnard est élu Trésorier.

M. M. Schell, de la Bruère, Chambard, Abt, sont élus membres du Comité.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 11 h 1/2.

Le Président:

Le Secrétaire:

L. Meunier.

Urbain J. Thuau.

Die Beschaffenheit des heutigen Leders und anderer Einbandstoffe: ihr schneller Verfall, dessen Ursachen und Massregeln zum Schutze dagegen.

The nature of modern leather and other bookbinding material, its rapid decay, causes and remedy. — Les propriétés du cuir d'aujourd'hui et d'autres étoffes pour reliure: leur rapide désagrégation, ses causes et mesures pour prévenir cette désagrégation.

b) Korreferat von Abt.-Direktor Dr. PAALZOW.

(Schluss.)

Die Gewebe, die zu Bucheinbänden verarbeitet werden, finden, wie Ihnen bekannt ist, hauptsächlich bei kleinen und weniger gebrachten Büchern Verwendung. Man verlangt deshalb von ihnen auch keine so grosse Haltbarkeit wie vom Leder. Ausserdem liegen die Dinge hier auch insofern einfacher, als diese Webstoffe einem solchen Verfall, wie er bei Leder, das mit mineralischen Säuren behandelt ist, wahrgenommen wird, nicht unterworfen sind. Wenn Kaliko an den Gelenken eines Buches bricht, so ist das die Folge starker Abnutzung und geringer Haltbarkeit, nicht aber eines Zersetzungsprozesses.

In der Königlichen Bibliothek in Berlin hat die Erfahrung gezeigt, dass die gewöhnlichen deutschen Kalikos eine zu geringe Haltbarkeit besitzen. Zerreissproben, die im Königlichen Materialprüfungsamt in Grosslichterfelde bei Berlin vorgenommen wurden, haben dies in der Praxis gewonnene Resultat experimentell bestätigt. Dagegen hat sich herausgestellt, dass verschiedene Sorten von englischem Kunstleinen eine mehr als doppelt so grosse Festigkeit besitzen, wie das gewöhnliche deutsche Kaliko. Freilich ist auch der Preis etwa doppelt so hoch. Ich bin gern bereit, denjenigen von Ihnen, die sich näher hierfür interessieren, die amtliche Bescheinigung über die angestellten Versuche vorzulegen.

Die geringe Festigkeit des deutschen Fabrikats ist nicht etwa auf technisches Unvermögen der deutschen Industrie zurückzuführen, sondern ist eine Folge der immer noch nicht ausgerotteten Sucht, möglichst billige, wenn auch ganz schlechte Ware zu liefern. Der Fabrikant des Kalikos bezieht das Grundgewebe für sein Produkt fertig aus einer Weberei; wenn er für dieses Halbfabrikat keinen genügenden Preis anlegt, so erhält er natürlich schlechte Ware. Jenes Grundgewebe wird dann mit einer Appretur überzogen, die in der Regel aus einem Gemisch von Farbe und Buchbinderkleister oder Leim besteht.

Die sogenannten Doppelkalikos haben eine erheblich höhere Festigkeit und nähern sich den guten englischen Fabrikaten. Aber sie haben eine sehr dicke Appretur und sind nicht durchgefärbt.

In Bezug auf Kaliko wird also die Forderung aufzustellen sein, dass die deutsche Industrie ein Fabrikat liefert, das dem englischen ebenbürtig ist. Ist sie dazu nicht bereit, so weiss ich keinen anderen Rat, als dass wir die englischen Fabrikate, denen übrigens die amerikanischen gleichwertig zu sein scheinen, in unsern Bibliotheken ausschliesslich verwenden.

Enttäuscht haben uns die Versuche, die mit Granitol und anderem Kunstleder angestellt worden sind. Auch diese Fabriкатe zeigen in ihren leichteren Qualitäten ein sehr mangelhaftes Grundgewebe, auf das eine ziemlich dicke Paste, bestehend aus einer Mischung von Farbe und allerlei sonstigen Stoffen — Leiuöl, Glyzerin, Kampfer, Zapon und anderen chemischen Produkten — aufgestrichen ist. Die angestellten Versuche scheinen zu ergeben, dass durch die Appretur die Festigkeit dieser Grundgewebe nur wenig erhöht wird. Uebrigens ist das deutsche Kunstleder trotz seiner geringen Haltbarkeit teurer als das englische Kunstleinen. Das Kunstleder wird an den schadhafsten Stellen sehr unansehnlich, weil die Appretur sich dort abschilfert und dann die Fäden des Gewebes darunter sichtbar werden. Ausserdem ist ja bekannt, dass fast alle Sorten Kunstleder einen höchst unangenehmen Geruch haben, der sogar Kopfweg verursachen kann. Die so viel gerühmte Abwaschbarkeit der mit Kunstleder hergestellten Einbände halte ich nicht für eine so wichtige Eigenschaft, weil die Bände doch nicht allzu heftig gewaschen werden dürfen, und ich bis jetzt nicht gehört habe, dass eine von den Bibliotheken, die Einbände aus Kunstleder machen lassen, diese Bände abwaschen liesse. Die besseren Qualitäten des Kunstleders, die meist unter dem Namen Ledertuch in den Handel kommen und zum Ueberziehen von Sitzmöbeln, Schreibtischen, Verdecken von Kinderwagen und zu ähnlichen Zwecken gebraucht werden, haben freilich ein sehr festes Grundgewebe, eignen sich aber schon ihres hohen Preises wegen nicht zu Bucheinbänden. Abgesehen davon sollte die Verwendung dieses Materials aus ästhetischen Gründen unterbleiben, weil es den Anschein von Leder erwecken will und also zu den Surrogaten gehört.

Ein gutes Einbandmaterial ist das ungefärbte oder Naturleinen, ebenso Segeltuch, vorausgesetzt, dass es sich bei diesem um starke leinene Ware und nicht um eine geringwertige Nachahmung aus Baumwolle handelt. Ferner ist auch das sogenannte Grünleinen zu empfehlen, ein starkfädiges, dunkelgrün, fast schwarz gefärbtes Material, das aus ganz- oder halbleinenen Grundstoffen hergestellt wird. Leider sieht das Grünleinen etwas grob und plebejisch aus. Es wäre zu wünschen, dass Einbandstoffe aus Leinen oder Halbleinen auch in andern Farben hergestellt würden. Die Färbetechnik ist heute durchaus im Stande, derartige Fabrikate herzustellen. Ich bemerke noch, dass das englische Kunstleinen durchweg aus Baumwollgewebe gefertigt wird.

Endlich möchte ich noch ein paar Worte über die Ueberzugpapiere sagen. Es ist leider eine Tatsache, dass die sämtlichen Buntpapiere, die zum Ueberziehen der Buchdeckel verwendet werden, bei uns in Deutschland auf einem ganz dünnen und schlechten Grundmaterial hergestellt werden, mag es sich um billige oder teure Sorten, handgemachte oder Maschinenpapiere, Tunk- oder Kleisterpapiere handeln. In Frankreich und England liegen die Verhältnisse in dieser Beziehung ungleich günstiger. Da das Ueberzugpapier nur an den glatten Flächen der Buchdeckel sitzt und nicht wie Leder oder Kaliko an den Gelenken des Bandes fortwährend gebogen wird, so könnte man denken, dass auf die Güte des unterliegenden Papierstoffs gar nicht viel ankommt; denn die Beanspruchung des Ueberzugpapiers besteht ja nur darin, dass es beim Gebrauch gescheuert wird. Allein es entspricht der Erfahrung, dass Buntpapiere, die auf einem haltbaren Papier gearbeitet sind, sich lange nicht so abscheuern, wie Buntpapiere mit einer schlechten Unterlage. Die Tunk- und Kleister-

papiere, die zu Anfang des 19. Jahrhunderts in Deutschland mittels Büttenpapiers gemacht wurden, haben sich ausgezeichnet gehalten. Es wird also zu verlangen sein, dass die bunten Ueberzugspapiere mit einem Grundpapier hergestellt werden, das einen bestimmten Grad von Festigkeit besitzt. Der Leiter der Abteilung für Papier und Textilstoffe im Material-Prüfungsamt Herr Professor Herzberg meint, dass Papier von der Festigkeitsklasse 3 gefordert werden müsse. Die jetzigen Ueberzugspapiere entsprechen längst nicht dieser Anforderung.

Ferner ist zu verlangen, dass alle zu den Buntpapieren verwandten Farben lichtecht sind, und dass bei der Herstellung die Anwendung von Säuren vermieden wird. Tunkpapiere, die mit Säuren behandelt sind — es geschieht dies bei gewissen Sorten, um an den Farbflecken dunklere Ränder zu erzielen —, können unter Umständen ganz zerfallen.

Noch einen anderen Punkt möchte ich zum Schluss erwähnen. Wenn Buntpapier, das aus einem weissen Grundstoff hergestellt ist, sich an der Oberfläche abseuert, so schimmert die weisse Farbe durch, was sehr hässlich aussieht. Man hat deshalb neuerdings mehrere Arten von Ueberzugpapier in den Handel gebracht, bei denen dieser Uebelstand vermieden wird. Das Tauenmarmorpapier wird aus einem in der Masse gefärbten Stoff hergestellt, bei dem die Musterung nur durch Quetschung, ähnlich wie bei den Wasserzeichen bewirkt wird; leider ist an den gequetschten Stellen die Oberfläche rauh. Anders ist das Prinzip bei dem Neulandmarmor und Natur-Achatmarmor. Hier werden auf ein dunkleres Papier, während es als Brei über die Maschine läuft, hellere Fasern aufgespritzt, die nun flockige und wolkige Muster bilden und sich mit der darunter liegenden Papiermasse innig verbinden. Wenn die helleren Fasern sich abseuern, so bleibt darunter doch der dunklere Farbton des in der Masse gefärbten Grundpapiers bestehen. Bei dem Manilapapier, das übrigens mit dem Manilahanf anscheinend nichts zu tun hat, sucht man dasselbe Ziel auf einfachere Weise zu erreichen; es ist ein Tunkpapier, dessen Hauptfarbe ungefähr der Farbe des in der Masse gefärbten Papiers entspricht, das die Unterlage bildet.

Es dürfte sich empfehlen, dass die von uns beantragte Lederkommission sich zugleich auch mit den Textilstoffen und Papieren befasst, die als Einbandstoffe verwendet werden, damit sie auch in dieser Beziehung die gerechten Forderungen der deutschen Bibliotheken zur Geltung bringt.

Der vom Referenten und Korreferenten gestellte Antrag lautet:

Der Verein Deutscher Bibliothekare wolle beschliessen: Zum Studium der Einbandstoffe, namentlich des Leders, der Gewebe und des Ueberzugpapiers wird eine Kommission von drei Mitgliedern gewählt, die sich durch Bibliothekare, Chemiker, Fabrikanten, Händler und Buchbinder beliebig verstärken darf. Die Kommission hat zu prüfen, welche Eigenschaften von Einbandstoffen, die an deutschen Bibliotheken verarbeitet werden sollen, zu verlangen sind, und welche Garantien und Kontrollen eingeführt werden sollen, um diese Forderungen durchzusetzen.

Heidenhain-Bremen knüpft an die Bemerkung des Vorredners an, dass der künstliche Lederersatz als unerheblich für die Bibliothekstechnik

übergangen werden könne. Für die Einbände in den populären Bibliotheken, deren Bücher grossen Theils bis zur völligen Abnutzung strapaziert werden, sind die mit Celluloidlösung appretierten Gewebe, die als Kunstleder in den Handel kommen, doch nicht einfach abzulehnen. Zum Schutze so stark gebrauchter Bücher gibt es sonst nur noch ein Mittel, das Einschlagen in Papier. Ich finde, dass Materialkosten und Arbeit bei diesem Verfahren recht hoch kommen; manche Kollegen bestreiten das. Es kommt dabei wohl viel auf die Geschicklichkeit der Buchbinder an; diejenigen, die ich damit beauftragte, liessen sich recht schwerfällig dazu an. Da aber ein Buch im Laufe seiner Dienstzeit eine ganze Reihe neue Umschläge braucht, entstehen bei langsamer Arbeit aus dem Einschlagen hohe Kosten. Was nun die waschbar appretierten Kalikos betrifft, so sind sie ästhetisch nicht das Schönste, was man dem Publikum bieten kann, aber sie sind ein guter Schutz gegen Handschweiss, Fett und Schmutz. Ich habe Erfahrungen mit zwei Arten dieser Kalikos. Das von den „Dermatoidwerken“ in Leipzig gelieferte „Dermatoid“ hat ein kräftiges Gewebe, das lange aushält, aber die Appretur wird rasch unscheinbar und wächst sich nicht sehr gut. Das von der „Deutschen Pluviusin-Aktien-Gesellschaft“ in Kötitz bei Coswig i. S. gelieferte „Saxonia-Leinen“ hat ein schwächeres Gewebe, das rascher in den Gelenken des Einbands reisst, aber die Appretur hält und wächst sich gut. Dieselbe Fabrik liefert auch stärkeren Stoff, zu Rücken für schwere Bände verwendbar, unter dem Namen „Granitol“. Mit einem dritten Fabrikat dieser Art, dem „Viktoria-Leder“, habe ich keine Erfahrungen. Ich lasse die Bücher meistens in „Saxonia-Leinen“ binden. Trotz der Schwäche des Gewebes kommt man damit ziemlich gut fort. Die Heftung des Buchblocks ist so solide, dass an ihm erhebliche Reparaturen kaum vorkommen; es handelt sich daher nur darum, den Ueberzug zu erneuern, wenn er in den Gelenken reisst. Dies pflegt nach einigen vierzig oder fünfzig Ausleihungen zu geschehen; der Deckel bekommt dann einen frischen Stoffüberzug und der Block wird wieder eingehängt. Reissen die Gelenke zum zweiten Mal, so ist inzwischen auch das Buch so abgenutzt, dass ein dritter Stoffüberzug sich nicht lohnt; es bekommt dann nur noch einen Umschlag von Journaldeckel, der den Rest des Dienstes aushält. Die Einbände von Saxonia-Leinen behalten, wie ich noch einmal hervorhebe, ein recht gutes Aussehen; es ist auch nicht nur, wie der Vorredner meint, ein theoretischer Vorteil, dass der Einbandstoff waschbar ist; die Bücher der Lesehalle in Bremen wenigstens werden wirklich gewaschen. Es verlangt dies keinen besonderen Dienstaufwand; es brauchen nur die stilleren halben und ganzen Stunden im Ausleihdienst benutzt zu werden. Wenn der Zufluss von Entleihern schwach wird, setzt sich ein Teil der halberwachsenen Mädchen, die bei der Ausleihe Hilfe leisten, zwischen die Gestelle und wäscht Einbände. Namentlich im Sommer fällt hierfür viel Zeit ab. So wird die ganze Bibliothek, jetzt über 20 000 Bände, jährlich vom ersten bis zum letzten Band gewaschen. Die Einbände behalten stets ein leidlich appetitliches Aussehen und das ist für die Beliebtheit einer solchen Bibliothek wichtig.

Hottinger-Berlin bedauert, dass auf dem wichtigen Gebiet der Lederuntersuchung die Engländer uns zuvorgekommen sind, und spricht den Wunsch aus, dass die Materialstudien und Proben, wie sie von dem Referenten durchgeführt worden sind, an einer Zentralstelle, etwa der Königlichen Bibliothek

in Berlin, zu dauernder Anschauung aufbewahrt und zugänglich gemacht würden. — Auf die gestrige Debatte zurückgreifend bittet er die Anforderungen an die theoretische Ausbildung der weiblichen Mitarbeiter nicht zu niedrig zu stellen, da sie auch der technischen Arbeit zu gute komme, für welche die Frauen besonders brauchbar sind. Das gilt auch für Buchbinderarbeiten, in denen seine Schülerinnen zwar nicht voll ausgebildet, aber doch geübt werden.

Heuser-Giessen: Ueber die schädliche Einwirkung des Lichts sind in Giessen Erfahrungen gemacht worden. Im Neubau sind die Fenster mit grünem Kathedralglas verglast und man meinte, man würde so keine Vorhänge brauchen. Aber schon nach zwei Jahren zeigte sich, dass die Bücher zunächst den Fenstern stark verschossen waren, und es haben nachträglich Vorhänge angebracht werden müssen. Bei Neubauten ist ferner für eine ausreichende Lüftung zu sorgen. — Zu den Einbänden verwenden wir in Giessen jetzt Dermatoid und sind sehr zufrieden damit. Die beantragte Kommission wird sich auch mit diesem Stoffe zu befassen haben.

Münzel-Hamburg hat ebenfalls gute Erfahrungen mit Leder-Imitationen gemacht und wünscht, dass sie von der Kommission in den Kreis ihrer Untersuchungen gezogen werden. Die Frage ist auch in finanzieller Hinsicht von Bedeutung.

Berghoeffer-Frankfurt hat seit 20 Jahren anstatt Leder nach Möglichkeit die von Paalzow geschilderten Stoffe verwendet, grüne Leinwand, sowie englische Leinwand und Segeltuch, dieses für recht schwere und viel benutzte Bände, und hat gute Erfahrungen damit gemacht. Die grüne Leinwand und die englische Leinwand halten besser als Leder und kosten vielleicht $\frac{2}{3}$ davon. Mit grüner Leinwand und englischer Leinwand gebundene Oktavbände, die viel benutzt werden, bekommen mit der Zeit eine gewisse Unansehnlichkeit in den Gelenken, das ist aber nicht zu vergleichen mit der Unansehnlichkeit geflickter Lederbände. Weniger benutzte Oktavbände, d. h. mehr als die Hälfte aller zu bindenden Stücke, werden auf der Rothschild'schen Bibliothek mit Leinwandrücken broschiert und nicht durchaus geheftet, sie kosten so noch nicht den vierten Teil entsprechender Halblederbände.

Schulz-Dortmund: Ich habe die Erfahrung gemacht, dass das sog. Bohnerwachs, das ja sowohl zur Erhaltung des Linoleums wie zur Auffrischung unpolierter und gebeizter Möbel verwendet wird, die Ledereinbände am besten auffrischt, sie wieder schmiegsam macht und sogar die Lebensdauer schon im Verfall befindlicher Halbfranzbände verlängert. Die Hausfrauen pflegen ja auch ihre Lederstühle damit — es muss freilich beste Qualität sein. Lack würde ich für solche Zwecke nicht empfehlen, weil er die Bände nur härter und damit brüchiger macht. Dabei hat das Wachs noch den Vorteil, dass es Terpentin enthält, also auch gegen etwaiges Ungeziefer abschreckend und vernichtend wirkt. Bei mir wird jeder neu eingestellte Lederband mit solchem Wachs behandelt und etwa ausgeliehen gewesene und wieder durch die Buchbinderei laufenden Bände werden stets von neuem damit überfahren. Schon hierbei erkennt man, wie sehr unserm heutigen Leder alles Fett entzogen und wie aufnahmefähig es für fetthaltige Bestandteile ist. — Zu den sog. Ersatzstoffen für Einbände ist zu bemerken, dass am dauerhaftesten die sind, welche am wenigsten Appretur enthalten, also segeltuchähnliche Gewebe. Es würde

noch zu prüfen sein, ob nicht auch die stark appretierten Ersatzstoffe wie Dermatoid, Saxonialeinen usw. durch die Behandlung mit Wachs dauerhafter gemacht werden können. Bei mir werden zur Zeit Versuche damit gemacht.

Loubier-Berlin: Kollege Paalzow hat das Urteil des Chemikers Dr. Jörisen angeführt, dass die deutsche Lederfabrikation der englischen in jeder Beziehung ebenbürtig sei. Das ist vollkommen richtig, denn die englische ist eben, wie das dortige Komitee schlagend dargetan hat, auch eine sehr schlechte. Es handelt sich auch nicht darum zu verhindern, dass überhaupt billiges und nicht haltbares Leder hergestellt wird — zu manchen Zwecken, z. B. den der Mode unterworfenen Ledertäschchen der Damen, ist es gar nicht zu entbehren —, sondern darum, dass die deutschen Lederfabrikanten auch haltbares Leder herstellen und dass man es bekommen kann, wenn man es braucht. Uebrigens ist Dr. Jörisen von der Vorzüglichkeit der deutschen Lederindustrie überzeugt. In seinem Buche kommt kein Wort darüber vor, dass jemals die Dauerhaftigkeit des Leders bemängelt worden sei. — Lacküberzug empfiehlt sich nicht, weil er das Leder hart und brüchig macht — Dass das British Museum alles in Leder binden lasse, trifft nicht zu. Es werden dort sogar viele Bände in Halbleinen gebunden. — Mit den Lederimitationen habe ich nicht so gute Erfahrungen gemacht wie die Vorredner. Unser Ausgabetisch war früher mit Rindsleder bezogen und das hat 20 Jahre lang gehalten. Im Neubau wurde an derselben Stelle ein Versuch mit Duro (oder Pegamoid) gemacht, aber nach 3 Jahren war der Bezug, besonders an den Kanten, gänzlich durchgearbeitet. Dasselbe hat sich an den Katalogen gezeigt, die im Lesesaal gebraucht werden. Sehr brauchbar für Buchrücken ist das Hausmacherleinen, das wir auch zum Ueberziehen von Sammelkästen und Mappen benutzen; es hat sich glänzend bewährt. Sehr gut hat sich nach meinen Erfahrungen auch das Pergament bewährt, ich kann das ungünstigere Urteil der Engländer nicht bestätigen. — Prof. Hottinger hat die Brauchbarkeit der Damen für Buchbinderarbeit hervorgehoben. In der Buchbinderei des British Museum, das sämtliche Einbände im Hause herstellen lässt, sind 28 Damen (nicht Fabrikmädchen) mit dem Heften der Bücher beschäftigt. Der Heftsaal ist allerdings ganz getrennt von den Räumen, in denen die Buchbinder arbeiten.

Paalzow-Berlin bemerkt, dass in den endgültigen Räumen der Königlichen Bibliothek ein „Bibliotheksmuseum“, eine Sammlung technischer Bibliothekseinrichtungen, in Aussicht genommen sei und dass dort auch die Einbandstoffe zur Anschauung gebracht werden können.

Der Antrag auf Einsetzung einer Kommission zum Studium der Einbandmaterialien wird einstimmig angenommen. Zu Mitgliedern werden die beiden Referenten und Bibliothekar Glauning-München gewählt, die sich durch Zuwahl verstärken werden.

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

No. 439.

Collegium.

17. XII. 1910.

Ueber Tetrahydro - ellagsäure.¹⁾

Tetra-hydroxy-ellagic acid. — Sur l'acide tetrahydro-éllagique.

Von M. NIERENSTEIN.

Wie schon früher in den Berichten der deutsch. Chem. Ges. ausgeführt²⁾ wurde, ist die Erforschung der in Wasser und Alkohol löslichen Derivate der Ellagsäure für die Chemie der Pyrogallol-Gerbstoffe von grosser Bedeutung. Als solch lösliche Produkte haben Oser und Böker³⁾ die Tetrahydro-ellagsäure, die mit der Hydrorufigallussäure von Oser und Flogel⁴⁾ identisch ist, und Oser und Kalmann⁵⁾ die isomere Tetrahydro-ellagsäure beschrieben. Aus den angeführten Gründen habe ich ihre Untersuchungen wieder aufgenommen und hierbei festgestellt, dass die Tetrahydro-ellagsäure in der Hauptsache aus Ellagsäure besteht, und dass die isomere Tetrahydro-ellagsäure mit dem Pentaoxy-biphenylmethylolid identisch ist, so dass diese beiden Verbindungen zu streichen sind.

Tetrahydro-ellagsäure.

Die Säure wurde nach Oser und Böker gewonnen und erwies sich in jeder Hinsicht mit der Ellagsäure identisch. Wie diese, löste sich bei Gegenwart von Schwefelsäure in Wasser (Oser und Böker arbeiten bekanntlich in schwefelsaurer Lösung) und krystallisierte aus Pyridin in kleinen, gelben Nadelchen, die die charakteristische Griessmeyersche Reaktion gaben.

$C_{14}H_8O_8$. Ber. C 55.62, H 1.98.

Gef. „ 56.14, „ 2.21.

Tetraacetyl-ellagsäure, Schmp. 343—346°.

$C_{14}H_8O_8(C_2H_3O)_4$. Ber. C 56.17, H 2.98.

Gef. „ 56.31, „ 3.12.

Isomere Tetrahydro-ellagsäure.

Beim Schmelzen von Tetrahydro-ellagsäure resp. Ellagsäure mit Aetzkali nach Oser und Kalmann dargestellt. Kleine, seidenartige Nadelchen aus Wasser, die nicht unter 360° schmolzen und die von Oser und Kalmann beschriebenen Farbenumschläge mit Alkali und Säure gaben.

$C_{18}H_8O_7$. Ber. C 56.52, H 2.89.

Gef. „ 56.61, „ 2.94.

Pentabenzoyloxy-biphenylmethylolid krystallisiert in kleinen Schuppen aus Alkohol und Nitrobenzol, Schmp. 259—262° (A. G. Perkin und

¹⁾ Nach gütigst vom Verfasser eingesandtem Sonderabdruck aus den Berichten der deutschen Chemischen Gesellschaft, Jahrg. 43 (1910), Heft 11, S. 2016.

²⁾ Berichte der deutsch. Chem. Ges. 43, 1267 (1910) u. Collegium 1910, S. 265.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. (2) 18, 684 (1879).

⁴⁾ Berichte der deutsch. Chem. Ges. 9, 135 (1876).

⁵⁾ Monatsh. für Chem. 2, 50 (1881).

Nierenstein 257—259°, Nierenstein 260—262°, derselbe 259—260°). Die Elementaranalyse wurde nicht ausgeführt.

Bristol, Chemisches Laboratorium der Universität.

Extracts from	Auszüge aus anderen	Extraits
other Journals:	Zeitschriften:	d'autres journaux:

Ueber Riemenkitten.

Von Dr. techn. Franz Neuner. („Allgemeine Gerberzeitung“, XII. Jahrgang, No. 26, 27 u. 28.)

Aus einem Vortrage, den Dr. Franz Neuner in der Generalversammlung des Vereins österreichischer Treibriemenfabrikanten am 10. Juni 1910 unter Bezugnahme auf praktische Versuche hielt, die in der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Lederindustrie in Wien ausgeführt wurden, sei folgendes angeführt: Man kann die Kitten nach ihrer Wirkungsweise in folgende Gruppen einteilen: 1. Schmelzkitten, 2. Abdunstkitten, 3. Reaktionskitten. Beispielsweise gehören zu den Schmelzkitten Siegellack, Asphalt, zu den Abdunstkitten Kautschuk in Schwefelkohlenstoff, Zelluloid in Aceton u. s. w. und zu den Reaktionskitten, die erst durch chemische Umlagerungen erstarren, Gips und die echten Zemente. Sehr viele Kitten gehören zweien von diesen Gruppen gleichzeitig an. Der Leimkitt ist nicht nur ein Schmelzkitt, sondern dadurch, dass er erst nach genügendem Trocknen den höchsten Grad von Haltbarkeit erreicht, gehört er auch zu den Abdunstkitten. Von den Grundstoffen, die zu Treibriemenkitten verwendet werden, sind folgende anzuführen: 1. Leim und Hausenblase, 2. Kasein, 3. Schellack, 4. Harze, 5. Guttapercha und Kautschuk, 6. Zelluloid und Schiessbaumwolle, 7. Asphalt und Teer. Es gibt nun noch eine Unmenge von Klebstoffen. Wenn man sie auch als Zusätze in verschiedenen Kitten antrifft, so ist ihre Bedeutung für Riemenkitten doch sehr gering, sei es, dass sie zu geringe Klebkraft oder Festigkeit besitzen oder dass sie zu sehr wasserlöslich sind. Sie können hier füglich übergangen werden. Erwähnt sei nur noch Leinölfirnis. Ein Gemenge von Leinölfirnis mit Asphalt wird jetzt als Klebstoff für Treibriemen versucht, doch sind die Versuche noch nicht genügend abgeschlossen. Die Bedingungen, die nun einzuhalten sind, um ein gutes Kleben zu bewerkstelligen, sind nun folgende: Es müssen erstens die Klebflächen auf einander passen und gut geraucht sein. Zweitens müssen die Schnittflächen rein sein und durch den Klebstoff benetzbar. Hier liegt die grosse Schwierigkeit bei den gefetteten Riemen. Fette sind nicht nur nicht benetzbar, sondern sie haben auch sehr wenig innere Festigkeit. Während diese Eigenschaften bei Riemenkitten noch nicht zur Wirkung kommen, solange der Fettgehalt sich innerhalb gewisser Grenzen bewegt (ca. 16, 18%), so sind die Schwierigkeiten sehr gross, sobald der Fettgehalt die bei getunktem Leder meist vorkommende Höhe (24%) erreicht. Verfasser hat deshalb versucht, die Schnittflächen zu entfetten. Extraktion mit einem Fettlösungsmittel oder Verreiben mit Soda- oder Boraxlösung war ja von Anfang an ausgeschlossen. Es blieb also noch übrig, das Fett durch einen grösseren Körper oberflächlich aufsaugen zu lassen. Es wurde dabei folgendermassen verfahren: Die Schnittflächen wurden mit einer Gipspaste überstrichen, die bald erhärtete. Die Riemen blieben nun 24 Stunden bei

ca. 40° liegen und wurden vom Gipse durch Abkratzen befreit und normal gerauht. Die Klebversuche fielen günstig aus. Sämtliche Kitten, die als verflüssigende Stoffe Fettlösungsmittel enthalten, kommen natürlich hier ausser Betracht, denn der Schwefelkohlenstoff, das Aceton oder Benzin dringt in die Tiefe und bringt das Fett heraus. Ueberhaupt sind solche Kitten für fette Leder absolut unbrauchbar. Der Kitt benetzt zwar gut, löst jedoch das Fett auf. Mit Zelluloidkitt, der ein ganz vorzüglicher wasser- und dampfbeständiger Kitt ist, lassen sich schwach gefettete oder ungefettete Leder aller Art ganz vorzüglich kitten, bei den normalen vegetabilischen gefetteten Ledern versagte er vollkommen. Auch Chromleder liess sich kleben, nicht aber gewöhnliches Riemenleder. Eine dritte Forderung besteht darin, dass das Bindemittel beim Erstarren keine allzugrosse Volumenveränderung erleidet. Diese kann um so mehr in die Wagschale fallen, je grösser die Zwischenräume zwischen den zu klebenden Stoffen sind. Oft kommt es vor, dass die Riemen an den Klebestellen reissen und man sieht gar oft, wie der Leim, der in zu grosser Menge aufgetragen wurde, zusammenschrumpft und grosse Hohlräume bildet, was auch Ursache des Reissens ist. Es ergibt sich also daraus die Forderung, den Kitt möglichst dünn aufzutragen und dann einem beträchtlichen Druck auszusetzen. Eine vierte wichtige Forderung ist die, dass den Kitten genügend Zeit zum Trocknen geboten werde. Das ist besonders wichtig für Abdunstkitte und damit hängt die Schwierigkeit ihrer Verwendung in der Praxis zusammen. Während der Leim schon durch Erkalten starr und so weit fest wird, dass man die Riemen nach kurzer Zeit aus der Presse nehmen kann, müssen reine Abdunstkitte so lange unter der Presse bleiben, bis das Lösungsmittel vollkommen verdampft ist. Das gilt also für Zelluloidkitte, Kautschukkitte und ähnliche, da das Lösungsmittel auch deshalb schwer verdunstet, weil das fette Leder ziemlich gasdicht ist, so ergibt sich die Notwendigkeit heizbarer Pressen, wenn man nicht die Leder zu lange unter Druck in der Presse belassen will. Aus allen diesen Gründen ergibt sich der Widerstand, den man ihrer Verwendung im grossen und ganzen entgegensetzt. Die Prüfung der verschiedenen Kitten wurde dadurch vorgenommen, dass zugespitzte und aufgerauhte Riemenstreifen durch die Kitten verbunden wurden. Nach dem Trocknen wurden die Riemen auf Reissfestigkeit an der Kittstelle, auf Wasser- und Hitzebeständigkeit geprüft. Vollkommen wasserbeständig sind: Zelluloidkitte, Kautschuk-, Guttapercha- und Schellackkitte. Hitzebeständig sind davon auch Kautschukkitte und in besonders hohem Masse auch Zelluloidkitte. Mit Zelluloid gekittetes Chromleder konnte eine Stunde lang in Wasser gekocht werden, ohne aufzugehen. Leider ist die Klebekraft des Zelluloids auf fettem Leder ziemlich gering. Was fette Leder anbelangt, so wird voraussichtlich immer der Leimkitt der erfolgreichere sein, die Wasserbeständigkeit kann man durch Alaun oder Chromalaun erhöhen, solche aber kaum jemals vollkommen erreichen. Will man andererseits vollkommen wasserbeständige Kittung haben, so wird sich Zelluloid oder Kautschuk als Klebstoff auf nicht zu fettem Leder vortrefflich verwenden lassen. R. L.

Betrag zur Behandlung der Treibriemen.

(„Allgemeine Gerberzeitung“, XII. Jahrgang, No. 28.)

Es ist eine ziemlich bekannte Tatsache, schreibt die „Zeitschrift für Gerberhygiene und Unfallverhütung“, dass, wenn man für den Betrieb

straff angezogene Riemen zu haben wünscht, der Riemen während des Stillstandes etwas lose gemacht werden muss. Dies liegt in der Natur des Riemens, da dieser während des Stillstandes in entspanntem Zustande etwas zusammenschrumpft. Dieser Erfahrungsregel trägt auch die Praxis Rechnung, wonach die losen Riemenscheiben, die neben den Treibscheiben zum Ausserbetriebsetzen der Maschine bei weiter laufender Antriebswelle angeordnet sind, im Durchmesser etwas kleiner bemessen werden, als die Treibscheiben, die man auf der Welle fest aufkeilt und die deshalb auch im Gegensatz zu losen Riemenscheiben als feste Scheiben bezeichnet werden. Beim Wiedereingangssetzen der angetriebenen Welle lässt man den Riemen von der losen Riemenscheibe allmählich auf die feste hinüberrautschen (die feste Scheibe ist zur Erleichterung des Ueberleitens bombiert gedreht) und da diese feste Scheibe in der Mitte ihrer Bombierung einen grösseren Durchmesser hat als die ganz zylindrisch gedrehte lose Scheibe, so wird der Riemen für den Betriebszustand wieder gespannt. Feste und lose Scheiben nur zum Spannen und Entspannen des Treibriemens kann man natürlich nicht überall anordnen, am wenigsten jedoch da, wo die Kraftübertragung nicht mit einem einzigen Riemen bewirkt wird, sondern mit Hilfe einer oder mehrerer Zwischenvorlegewellen. Dies ist beispielsweise bei vielen Werkzeugmaschinen der Fall, die keinen direkten Antrieb durch einen Motor erhalten, sondern mit mehreren ihresgleichen von einem einzigen Hauptwellenstrang aus in Undrehung gesetzt werden. Die Zeitschrift „Amerikan Machinist“ berichtet von einer Vorrichtung, welche das Entspannen mehrerer Riemen mit Hilfe einer einzigen Vorrichtung ermöglicht. Die Vorrichtung besteht darin, dass das Zwischenvorlege, an welchem der horizontale Riemen zur Hauptwelle und der vertikale Riemen zur antreibenden Maschine hängt, auf eine schwere Bohle montiert wird; die Bohle wird von zwei Seitenstücken getragen, die um eine feste Achse drehbar sind. Die Drehung um die Achse bewirkt man mit einer Hebelübersetzung, deren erstes Glied an den Seitenstücken angreift und deren letztes Glied von dem die anzutreibende Maschine bedienenden Arbeiter leicht erreicht werden kann. Beim Ausserbetriebsetzen der Maschine schwingt der Arbeiter mit Hilfe eines einzigen Handgriffes die genannten Seitenstücke um ihre Achse und bringt dadurch die Lager der Zwischenvorlegewellen, die an der Bohle befestigt sind, in eine Lage, bei welcher sowohl der horizontale wie auch der vertikale Riemen entspannt werden. Die entgegengesetzte Hebelbewegung bringt beide Riemen sofort und gleichzeitig in den gespannten Zustand zurück.

R. L.

Ueber das Gerbvermögen der violetten und grünen Chromsalzlösungen.

(„Ledertechnische Rundschau“, No. 29, Jahrgang 1910.)

In der Praxis sowie in der Fachliteratur ist vielfach die Ansicht verbreitet, dass die aus Chromalaun auf kaltem Wege bereiteten Chromgerbebrühen besser gerben als die, welche man durch Auflösen des Chromalauns auf warmem Wege erhält. Der Chromalaun (Kalichromalaun) löst sich in 6 bis 7 Teilen kaltem Wasser zu einer violetten Lösung; wenn man diese Lösung erwärmt, so wird sie grün. Die durch längeres Erwärmen erhaltene grüne Lösung krystallisiert erst nach längerem Stehen aus und lässt sich viel stärker konzentrieren als die violette. Einwandfreie Erklärungen für diesen

Uebergang der violetten Salze in grüne hat man bis jetzt noch nicht geben können. Die meiste Berechtigung hat wohl die von Berzelius, nach welcher beim Erwärmen basische nicht krystallisierbare Salze gebildet werden. Abgesehen davon, dass das Auflösen der Chromsalze in kaltem Wasser sehr umständlich und zeitraubend ist, erhält man auch nicht so konzentrierte Brühen, so dass man in grösseren Betrieben mehrere Vorratsbottiche aufstellen muss. Um nun festzustellen, ob die beim kalten Auflösen auftretenden Nachteile durch die bei der folgenden Gerbung erzielten Vorteile aufgewogen werden, wurden entsprechende Versuche angestellt.

Es wurden Chromgerbebrühen gleichmässig aus Chromalaun und Kochsalz hergestellt und mit Soda genau in derselben Weise abgestumpft, nur mit dem Unterschied, dass bei einer der Chromgerbebrühen der Chromalaun heiss aufgelöst wurde, während bei der anderen die Auflösung von Chromalaun auf kaltem Wege erfolgte. Zu dem Versuch wurden 90 Stück gespaltene, gut rein gemachte und gebeizte Kuhhäute verwendet. Diese Häute wurden in Hälften geschnitten und die linken und rechten sorgfältig aussortiert. So wurden zwei genau gleiche Partien von je 90 Hälften erhalten. Jede der zwei Partien erhielt die gleiche Vorgerbung aus Kalialaun und Kochsalz. Darauf wurden die linken Hälften mit der auf heissem Wege hergestellten grünen Chrombrühe, die rechten Hälften mit der auf kaltem Wege hergestellten violetten Chrombrühe möglichst unter gleichen Bedingungen gegerbt. Die Gerbung fiel für beide Partien ganz gleichmässig aus. Auch nach dem Entsäuren und Färben und nach der Zurichtung waren irgend welche Unterschiede nicht festzustellen. Die gleichen Gerbversuche wurden auch in verschiedenen Jahreszeiten ausgeführt und es wurden hierbei stets die gleichen Resultate erhalten.

Dadurch ist wohl der Beweis erbracht, dass die umständliche Bereitung der violetten auf kaltem Wege bereiteten Chromgerbebrühen ganz überflüssig ist und dass das einfachere Auflösen der Chromsalze auf heissem Wege irgend welche Nachteile bei der darauf folgenden Gerbung nicht bedingt. F. G.

Rind-Box. („Ledertechnische Rundschau“, No. 25, Jahrgang 1910.)

Rindbox, welches anfangs nur als Imitation für Boxcalf gearbeitet wurde, hat sich auch wegen seiner Dauerhaftigkeit und gleichzeitigen Schönheit als solches immer mehr eingeführt. Bei der Fabrikation dieses Artikels ist aber neben einer sorgfältigen Auswahl der Rohware auch eine umfassende Kenntnis der dazu gehörigen Gerb- und Zurichtmethoden erforderlich. Das bestgeeignete Rohmaterial sind Kalbinnenhäute im Gewichte von 50—52 Pfund. Süddeutsches Gefälle ist dem norddeutschen vorzuziehen. Nach genügendem Weichen werden die Häute am besten in Rührächer gebracht, die man von Zeit zu Zeit mit Weisskalk und Schwefelnatrium anscharft. Bei dem Enthaaren müssen Narbenbeschädigungen tunlichst vermieden werden. Nach dem Falzen und Scheren wird auf der Bandmesserspaltmaschine besonders sorgfältig gespalten. Darauf wird die Haut durch Walken unter Zufluss lauwarmen Wassers und durch Anwendung einer geeigneten Beize möglichst von Kalk befreit. Wenn nun auch Chromleder gegen Kalk nicht so empfindlich ist wie lohbares Leder, so wird doch auch bei Chromleder durch rückständigen Kalk häufig unregelmässige Narbenbildung und unegale Färbung hervorgerufen. Das so vorbereitete Hautmaterial kann sowohl nach dem Einbad-

wie auch dem Zweibadverfahren gegerbt werden. Es muss jedoch auch hier in äusserst sachgemässer Weise gearbeitet werden. Nach dem Entsäuern kann das Färben folgen, das man vorteilhaft im Fass unter Verwendung eines geeigneten Anilinfarbstoffes und von Blauholzextrakt vornimmt. Das Fetten, das dem Färben sofort folgen kann, wird mit einem neutralen Fettliquor ausgeführt. Nach dem Stollen und Auftragen eines geeigneten Glanzes kann nach genügendem Trocknen das erste Glanzstossen erfolgen. Nach dem Chagriniereu muss Glanzauftrag, Trocknen und Glanzstossen wiederholt werden. Nach dem Aufpantoffeln wird nochmals leicht gegläntzt und dann zum zweitenmal aufgekrant. Sollte der charakterische Box-Narben nicht verlangt werden, so unterbleiben natürlich die entsprechenden Manipulationen. In diesem Falle werden die Leder zum Schluss leicht gebügelt. F. G.

Oxalsäure bei der Zurichtung von schwerem Leder.

(„Allgemeine Gerberzeitung“, XII. Jahrg. No. 37.)

Mit Hilfe der Oxalsäure in Verbindung mit einigen anderen Materialien ist es neuerdings gelungen, anfänglich dunkleren Ledern als Sohl-, Vache- etc. Ledern einen angenehm hellen Farbenton zu geben. Wenn man erwägt, dass die meisten unserer Schnellgerbverfahren, bei denen die preiswerten überseeischen Gerbstoffe und Gerbeextrakte zur Verwendung gelangen, den grossen Nachteil haben, dass sie dem Leder einen mehr oder weniger dunklen Farbenton verleihen und gerade dieser Umstand bis zu einem gewissen Grade im Werte herabsetzt, so muss der Wert eines Verfahrens, diese Nachteile zu beseitigen und die schnellgegerbten Leder im Aeussern den nach alten Verfahren gegerbten Fabrikaten gleich zu stellen, sofort in die Augen fallen. Sehr häufig ist man von einem sonst hohes Gewicht etc. liefernden Verfahren wieder abgekommen, weil eben die Farbe nicht genügt und die Entwertung den Nutzen der Gerbung illusorisch machte. In all diesen Fällen gewährt eine rationelle Methode zum Bleichen schnell gegerbter Leder enormen Vorteil. Das nachstehende Verfahren zum Bleichen von Sohl-, Vache-, Geschirr-, Blank-, Zeug- etc. Leder kann sowohl mit Oxalsäure als auch mit Kleesalz zur Ausführung gelangen. A) Das Verfahren mit Oxalsäure. Der Effekt des Bleichens liegt hier darin, dass man die Leder zunächst mit einer Alkalilösung behandelt, wobei die in dem Leder abgelagerten Phlobaphene und der Gerbstoff dunkel gefärbt werden und zum Teil in Lösung gehen, sofern sie nicht an die Hautsubstanz gebunden sind. Die dunkel gewordenen Leder bringt man dann schnell in ein Säurebad. Dabei wird das Alkali neutralisiert und die gelösten Phlobaphene werden dem Leder entzogen. Dabei hellt sich das Leder gleichmässig auf. Leder, die vorher fleckig und dunkel in Farbe erschienen, zeigen jetzt ein gleichmässig frisches, ledergelbes Aussehen, sie werden in frischem Wasser ausgespült, eventuell auf der Narbe geölt, getrocknet und weiter zugerichtet. Bei richtiger Handhabung, vor allem gründlichem Spülen mit frischem Wasser, ist ein Sprödewerden der Narbe der Häute nicht zu befürchten. Man beugt aber auf jeden Fall vor, indem man die gebleichten Häute, nachdem sie einige Zeit auf dem Bock gehangen und nicht mehr sehr nass sind, auf die Tafel nimmt, mit dem Stein- oder Messingwerk von der Narbe flach stösst und mit klarem Leinöl schwach abölt. Dann können sie getrocknet (in gelinder Wärme) und weiter zugerichtet werden. B) Das Verfahren mit Kleesalz. Im Prinzip ist dieses Verfahren demjenigen mit

Oxalsäure gleich, nur in der Wirkung ist es milder als die direkte Säure. Man wendet es deshalb mit Vorteil in allen denjenigen Fällen an, wo es sich darum handelt, empfindlichere, leichte und solche Leder zu bleichen, die nachher noch eine Zurichtung etwa zu Geschirrlleder, Zaum- und Zeugleder erhalten sollen. Auch für bessere, leichte, gestossene, zugerichtete Sohlleder, genannt Vacheleder oder Vache lissée leistet dieses Verfahren sehr gute Dienste. Sowohl beim Verfahren mit Oxalsäure als mit Kleesalz sind die Lösungen für die Bäder vorher durch Auflösen der vorsichtig abgewogenen Mengen aller zur Verwendung kommenden Chemikalien und Säuren in heissem Wasser herzustellen. Es empfiehlt sich, von sämtlichen Lösungen Vorrat in bekannter aber starker Konzentration zu halten, damit man jederzeit in der Lage ist, ein Bad schnell in richtiger Konzentration anstellen zu können, ohne den Gang der Arbeiten aufzuhalten. Eine Verzögerung, d. h. ein zu langes Verweilen einer Partie Häute in einem der beiden Bädern hat leicht eine Beeinflussung der Narbenseite der Häute zur Folge. Dieselbe wird sehr leicht hart und brüchig, während dies bei exakter Handhabung absolut nicht zu befürchten ist. Hierin liegt eben der grosse Vorzug der Oxalsäure bezw. des Kleesalzes gegenüber der sonst zur Verwendung gelangenden Schwefelsäure. Die wechselseitige Behandlung der Häute in Alkali- und Oxalsäurelösungen sorgt dafür, dass die scharfe Wirkung der Säure abgestumpft ist, ehe sie nur an die Lederfaser herankommt. Es wird ferner gleich die Säure neutralisiert, so dass sich freie Säure im fertigen Leder nie mehr vorfinden kann; also eine allmähliche Zerstörung — wie man sie nur zu häufig bei mit Schwefelsäure behandelten Ledern beobachtet — gänzlich ausgeschlossen ist. Man ist bei der Verwendung der Oxalsäure bezw. des Kleesalzes in der oben beschriebenen Weise nicht nur in der Lage, einen sofort festzustellenden bedeutenden Vorteil infolge der Qualitätsverbesserung des Leders zu erzielen, sondern auch von jeder unangenehmen Reklamation seitens des Käufers des Leders sicher, da die unangenehmen Folgen der sonstigen Bleichverfahren absolut ausgeschlossen sind.

R. L.

Neue Lagerung rotierender Fässer.

W. Eitner. („Der Gerber“. Wien, 15. Juni 1910. No. 859, XXXVI. Jahrg.)

An der Lagerung rotierender Fässer, insbesondere Gerbfässer, hat die Firma Gebr. Steiner in Graz eine Verbesserung vorgenommen. Das Neue dieser Erfindung besteht darin, dass die mit den Lagerkörpern fest verbundenen Zapfen in Büchen eingreifen, die in die Fassböden eingelassen sind. Diese Anordnung bietet gegenüber den bekannten alten Lagerungen verschiedene Vorteile. Zunächst kommen Drehzapfen von geringerem Durchmesser dabei zur Anwendung, wodurch die Reibungswiderstände verringert und ein leichteres Drehen des Fasses ermöglicht wird. Ferner wird damit eine kleinere Beanspruchung bezüglich des Biegens sämtlicher Konstruktionsteile erreicht. Nach den bisher üblichen Ausführungen werden die Zapfen an den Seitenwänden der rotierenden Fässer in den Mittelpunkten derselben angebracht. Die Befestigung dieser Zapfen, welche mit grossen Scheiben oder Kreuzen in einem Stück gegossen sind, geschieht mittelst Mutterschrauben an den Seitenwänden des Fasses. Bei der Rotation des so eingerichteten Fasses alter Konstruktion werden die Zapfen selbst so wie die mit denselben in Verbindung stehenden Seitenwände einer fortwährend wechselnden Beanspruchung auf Biegung ausgesetzt, was in absehbarer Zeit Brüche zur Folge hat. Bei schweren

Fässern ist man daher dazu übergegangen, dieselben auf Unterlagerrollen zu stellen, auf welchen sie bei der Rotation ruhen. Hierzu wird aber eine bedeutend grössere Antriebskraft als bei der Zapfenkonstruktion nötig und es erzeugt diese Konstruktion grosse Erschütterungen, was viel Lärm und rasche Abnützung der Rollen zur Folge hat. Bei der neuen Konstruktion wird die Beanspruchung auf Biegung durch das Naherrücken des Lagers an den Fassboden stark verkleinert, wodurch die oben erwähnten biegenden schädlichen Einwirkungen beseitigt und die Dauer aller Konstruktionsteile verlängert wird. Durch die in der neuen Lagerung zur Anwendung gebrachte Umkehrung der bisher üblichen Lagerungsart, wonach die Zapfen fix sind und die Lagerbüchse beweglich ist, wird der Kraftbedarf verringert, insbesondere dadurch, dass der durch Reibung entstehende Kraftverlust bedeutend abnimmt. Die Berechnung ergibt als Reibungsmoment für Zapfen alter Konstruktion 9255 cmkg gegen 3040 cmkg der neuen, wodurch das Verhältnis des Kraftverlustes durch Reibung sich 3:1 ausdrückt. Wenn man dieses Verhältnis auf das ganze Triebwerk bezieht, so beträgt die Kraftersparnis für den Betrieb des Fasses circa 20%. Ein Versuch, mittelst Kugeln oder Walzenlagern weitere Kraft zu sparen, misslang, da die Stösse des Fasses die Walzen quetschten. Neben diesem einen direkten Vorteil und dem bereits erwähnten in der Schonung der Holzteile des Fasses liegenden, besteht noch der, dass während des Betriebes, da die neue Konstruktion fast keine Ansprüche an die Befestigung der Lageraschen stellt, von diesem ganz unabhängig ist, so dass selbst für den Fall, dass die Schrauben abrosten oder das Holz mürbe würde, gar nichts Schädliches passieren kann, im Gegensatz zu der alten Konstruktion, bei welcher nämlich die Zapfenscheiben springen, wodurch schon mancherlei Unfälle entstanden sind. Durch diese neue Konstruktion mit ihren Vorteilen wird es für den Gerber vorteilhaft, die alten Fässer, unter Belassung der Ständer, mit der neuen Zapfenkonstruktion zu versehen, bei welcher es auch keinen Anstand hat, beliebig hohe und beliebig schwere Fässer zu benützen und selbe auch zu $\frac{2}{3}$ mit Extrakt zu füllen, was die alte Konstruktion nicht gestattet, da man bei ihr nicht über eine gewisse Höhe gehen kann, weil sonst die Befestigung der Zapfenscheibe eine unüberwindliche Schwierigkeit bietet. R. L.

Verfahren zum Aufhellen von Eigelb.

(Ledertechnische Rundschau. No. 26. Jahrgang 1910.)

Das Eigelb hat je nach seiner Herkunft eine verschiedene Farbe, und auch das Eigelb, das aus Eiern derselben Geflügelrasse gewonnen wird, hat bekanntlich im Sommer eine dunklere, röttere Farbe als im Winter. Diese Unterschiede in der Farbe des Eigelbs machen sich bei manchen Verwendungsarten, wie z. B. in der Gerberei, störend bemerkbar, und es sind überhaupt die stärker gefärbten Sorten wenig beliebt.

Es ist bisher kein brauchbares Mittel bekannt geworden, um Eigelb in technisch verwertbarer Weise aufzuhellen; im besonderen sind Chlor und schweflige Säure zum Aufhellen von Eigelb nicht brauchbar, da bei ihrer Anwendung das Eigelb koaguliert und käsig ausfällt und hierdurch seine Verwertbarkeit in der Gerberei verliert.

Es wurde nun gefunden, dass sich die Salze der hydroschwefligen Säure und der Formaldehydsulfoxylsäure für diesen Zweck in ausgezeichneter Weise eignen.

F. G.

No. 440.

Collegium.

24. XII. 1910.

Index of subjects: Sach-Register: Table des matières:

An * after a figure refers to a reference.

Ein * hinter der Seitenzahl bedeutet Referat.

Une * derrière le nombre de la page veut dire rapport.

- Abwasserreinigungsanlagen, Die chemische Analyse als Mittel zur Bestimmung des Effektes von . . . R. Weldert. 241.*
- Acetyl-tannin und Triacetyl-gallussäure, Ueber die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf . . . M. Nierenstein. 304.
- Acide butyrique dans la Tannerie, L' . . . U. J. Thuan. 347, 363.
- Acide lactique de fermentation, La fabrication industrielle de l' . . . 308.*
- Acidity, Determination of . . . in tanning liquors. J. H. Yocum, T. A. Faust, and G. A. Riker. 410.
- Acids, present in tanning liquors, The methods of estimation and the effects of the . . . Arnold Seymour-Jones. 298.
- Aetzkalk neben kohlen-saurem Kalk, Zur Bestimmung von . . . Heyer. 306.*
- Aldehyde, Ein neues Reagens auf . . . Feder. 259.*
- Aldehydgerbung. W. Fahrion. 64.
- Analysenkommission der deutschen Sektion, Bericht der . . . J. Paessler. 157, 166.
- Arginin. Edm. Stiasny. 186.
- Arsenic, Sulphide of . . . Reaction with lime. L. E. Levi and E. V. Manuel. 309.
- Auswaschverluste bei Lederanalysen, Die . . . J. Georg Ritter. 187, 220.
- Azote dans le cuir et la peau, Nouvelle méthode de dosage de l' . . . U. J. Thuan et P. de Korsak. 364.
- Bacteriology of the Leather industry. J. T. Wood. 384, 391, 397, 405.
- Beizen von Häuten, Verfahren zum . . . Gustav Eberle. 372.*
- Blanc de baleine, Le . . . M. C. Branderhost. 112.*
- Blanchiment, Procédé de . . . des graisses, huiles grasses, cires, acides gras, etc. (D. R. P. 214 937). 112.*
- Blauholz, Bewertung von . . . Georg Grasser. 461.
- Borsäure, Zum Nachweis der . . . C. Mannick und H. Priess. 171.*
- Chauffage, Le . . . à la tannée. 323.*
- Chinongerbung. W. Fahrion. 71.
- Chromgare Leder, Vorteile und Hilfsmittel bei der Fabrikation. 451.*

- Chromium, The gravimetric estimation of . . . W. Schoeller and W. Schrauth. 41.*
- Chromleder, Bestimmung freier Säure im . . . Georg Grasser. 381.
- Chromogenic Organism, A new . . . S. R. Trotman. 72.
- Chromsalzlösungen, Ueber das Gerbvermögen der violetten und grünen. 496.*
- Colorimeter measurement (of colour). (H. R. Procter). 460.
- Colour measurement, A new standard method of . . . H. R. Procter. 292, 459.
- Colour measurement (Sumach Extract). M. C. Lamb. 29.
- Commission d'analyses des matières tannantes de la Section Française, Rapport de la . . . De la Bruère, Schell, Thuau, de Korsak. 272.
- Commission on tannin analysis, International, Report of the Chairman. H. R. Procter. 341, 354, 455.
- Cuir, l'imperméabilité des . . . U. J. Thuau et P. de Korsak. 229.
- Déchaulage des peaux en tripe, Le . . . Ett Giusiana. 14.
- Déchets de blanchissage, etc., Emploi des . . . 324.*
- Degrasbildner in Moellons und Fettgemischen, Eine abgeänderte Methode zur Bestimmung des . . . W. Fahrion. 144.
- Degras-former in moellons and mixed greases, A modified method for determination of . . . Louis E. Levi und Earle V. Manuel. 119.
- Degree of Tannage, A common mistake in the determination of the . . . J. Gordon Parker and M. Paul. 233. (Joh. Paessler. 337.)
- Denaturierungsmittel für das Häutesalz. Joh. Paessler. 109, 114.
- Diffusionsvermögen vegetabilischer Gerbstoffe, Ueber das . . . Franz Neuner und Edmund Stiasny. 129, 137, 145.
- Dioxybenzaldehyde, 2, 3 —, H. Pauly und K. Lockemann. (Edm. Stiasny) 300.* (M. Nierenstein) 460.
- Durchgerbungszahl. Hans Sichling. 333.
- Echantillonage, Règles d' . . . pour les extraits liquides. Rob. Lepetit. 382.
- Egg Yolk, Commercial Analysis of oil in . . . by means of different solvents. J. Gordon Parker and M. Paul. 53.
- Eidotter, Ist die Farbe des . . . beeinflussbar? 306.*
- Eigelb, Die Konservierung von . . . M. Riegel. 260.*
- Eigelb, Verfahren zum Aufhellen von . . . 500.*
- Einbandstoffe und Leder; Beschaffenheit, schneller Verfall, dessen Ursachen und Massregeln zum Schutze dagegen. J. Loubier u. H. Paalzow. 463, 469, 477, 487.
- Eisen, Die quantitative Bestimmung des . . . in Trink- und Brauchwässern. H. Klut. 244.*
- Eisenreaktion, Eine neue . . . O. Lutz. 276.*
- Ellagen-gerbsäure, Ueber . . . M. Nierenstein. 265.
- Ellagsäure (Tetrahydro-ellagsäure). M. Nierenstein. 493.
- Émulsion des matières grasses. L. Meunier et Maury. 277, 285.

- Émulsions, État actuel de l'étude des . . . Louis Meunier. 222.
- Extraits liquides, Règles d'échantillonnage pour les . . . Rob. Lepetit. 382.
- Extraktion, Apparat für Gerbstoff . . . Georg Grasser. 345.
- Färbevorgang, Der. La Pelet. 128.*
- Formaldehyd, Ein neues Reagens auf . . . Feder. 259.*
- Formaldehydgerbung. M. Nierenstein. 460.
- Formaldehyd, Ueber eine Farbenreaktion auf . . . L. Golodetz. 260.*
- Formaldehyd, Zum Nachweis von . . . Hehner und Franz von Fillinger. 202.*
- Gallen, Ueber . . . Meyer. 180.*
- Gallussäure, Bestimmung neben Gerbsäure und organischen Säuren.
Georg Grasser. 408.
- Gambirkatechn. G. Weigel. 202.*
- Gelbholz, Die Gerbung mit . . . 370.*
- Gerbbühen, Die Bestimmung der Säuren in . . . Georg Grasser. 406.
- Gerbender Effekt von kaltlöslichen sulfitierten und nichtsulfitierten
Quebrachoextrakten, Vergleichende Versuche über den . . . Hans
Franke. 200.*
- Gerberei, Fehlerquellen in der . . . B. Kohnstein. 37.*
- Gerbfässer. (Neue Lagerung rotierender Fässer.) W. Eitner. 499.*
- Gerbmateriale, Ueber die pflanzlichen . . . und ihren Einfluss auf das
Lederndement. Joh. Paessler. 149.
- Gerbstoffe, Beitrag zur Kenntnis der . . . (Ellagen-gerbsäure). M. Nieren-
stein. 265.
- Gerbstoffe, vegetabilische, Diffusionsvermögen. Franz Neuner und Edm.
Stiasny. 129, 137, 145.
- Gerbstoffextrakte, Künstlich gefärbte . . . Georg Grasser. 379.
- Gerbstoff-Extraktion, Apparat für . . . Georg Grasser. 345.
- Gerbung, Wesen der . . . W. Fahrion. 101. 249.
- Gerbvermögen der violetten und grünen Chromsalzlösungen. 496.*
- Gesamtfettsäuren in Seifen, Einfache Methode zur schnellen und genauen
Bestimmung der . . . H. Dubovitz. 307.*
- Gewichtsverlust, Kann man den . . . der durch die Reinmachearbeit ent-
steht, wieder ersetzen? F. Neuroth. 110.*
- Hainbuche, Die Blätter der . . . K. Alpers. 268.*
- Handschuhleder, chromgares, Verarbeitung von Kalbfellen zu . . . 203.*
- Häute, Ueber Beschädigungen der . . . durch unsachgemässe Konservierung
und durch Verwendung ungeeigneter Denaturierungsmittel für das
Häutesalz. Joh. Paessler. 109, 114.
- Histidin. Edm. Stiasny. 187.
- Japanleder. W. Fahrion. 16, 31.
- Japanwachs. G. Weigel. 200.*
- Imperméabilité des cuirs, Étude sur l' . . . U. J. Thuan et P. de Korsak. 229.

- International Commission on tannin analysis, Report of the Chairman.
H. R. Procter. 341, 354, 455.
- Kalbfelle, Verarbeitung von . . . zu chromgarem Handschuhleder. 203.*
- Kalilauge, alkoholische, Herstellung haltbarer . . . F. Rabe. 200.*
- Kalk, Aetzkalk neben kohlen saurem . . ., Zur Bestimmung von . . . Heyer. 306.*
- Kalkbestimmung im lohgaren Leder. Hans Sichling. 335.
- Kolloide, organische, Verfahren zur Verflüssigung. Friedr. Supf. 372.*
- Konservierung, unsachgemässe. Joh. Paessler. 109, 114.
- Kristallisationsversuche mit Schweinefett und Talg. Ed. Slitter. 156.*
- Lagerung rotierender Fässer, Neue . . . W. Eitner. 499.*
- Leather, The complete analysis of . . . J. Gordon Parker and M. Paul.
233. (Joh. Paessler. 337.)
- Lederanalysen, Die Auswaschverluste bei . . . J. Georg Ritter. 187, 220.
- Lederbeschwerungsmittel. W. Eitner. 103.*
- Lederbildung, Ueber die Vorgänge bei der . . . W. Fahrion. 16, 25, 30,
49, 57, 65, 79, 81, 89, 97.
- Lederbildung und Lederprodukte, Ueber . . . B. Kohnstein. 314.*
- Leder, chromgare, Vorteile und Hilfsmittel bei der Fabrikation. 451.*
- Leder, Definition des . . . W. Fahrion. 101.
- Leder, Die Analyse des lohgaren . . . Hans Sichling. 327.
- Leder, Die Beschaffenheit des heutigen . . . und anderer Einbandstoffe: ihr
schneller Verfall, dessen Ursachen und Massregeln zum Schutze dagegen.
J. Loubier und Paalzow. 463, 469, 477, 487.
- Lederindustrie, Probleme der . . . H. R. Procter. 311, 318, 325.
- Lederprodukte und Lederbildung. B. Kohnstein. 314.*
- Lederrendement, Einfluss der pflanzlichen Gerbmaterien auf das . .
Joh. Paessler. 149.
- Leder, schweres, Oxalsäure bei der Zurichtung von . . . 498.*
- Lehr- und Versuchsanstalt für Lederindustrie in Wien. 340.
- Limes, On old . . . Edmund Stiasny. 181, 220.
- Lovibond's Tintometer. M. C. Lamb. 29.
- Lysin. Edm. Stiasny. 186.
- Matières grasses, Emulsion des . . . L. Meunier et Maury. 277, 285.
- Milchsäure und deren Anhydrid, Ueber . . . A. Besson. 73.
- Mineralgerbung. W. Fahrion. 90.
- Mineralöle, Eine neue Reaktion der . . . F. Schulz. 172.*
- Monazite, Tannage par les résidus de la . . . M. Parenzo. 121.
- Narbe, Geflinkerte und faltige . . . W. Eitner. 124.*
- Narbe, Piquierte und fleckige . . . B. Kohnstein. 37.*
- Nitromètre Thuau et de Korsak. 365.
- Non-Tans, The value of the . . . in tanning materials. J. Gordon Parker. 174.

- Osyritrin, Note on the occurrence of . . . in *Osyris abyssinica*. Sam. Jam. Manson Auld. 450.
- Oxalsäure bei der Zurichtung von schwerem Leder. 498.*
- Peau verte, Peau après l'échauffe, etc., Sensibilité de la . . . à l'égard de la chaux, du sel, etc. Georges Abt et Edm. Stiasny. 189, 205.
- Permanganatlösung, Ueber die Haltbarkeit der . . . J. W. Hammer. 180.*
- Phenole, Gerbversuche mit . . . W. Fahrion. 83.
- Phosphorsäurebestimmung in Aschen. Sh. Leavith und J. A. Le Clerc. 172.*
- Pseudogerbung. W. Fahrion. 255.
- Quebrachoextrakte, kaltlösliche sulfitierte und nichtsulfitierte, Vergleichende Versuche über den gerbenden Effekt von . . . Hans Franke. 200.*
- Réfractomètre à immersion de Zeiss. P. Falciola et M. Corridi. 21.
- Rendementszahl. H. Sichling. 332.
- Riemenkitte, Ueber . . . F. Neuner. 494.*
- Riemen, Zur Prüfung der . . . B. Kohnstein. 287.
- Rind-Box. 497.*
- Rognures, Emploi des . . . , déchets de blanchissage, etc. 324.*
- Rouille, Recette pour enlever la . . . des pièces de machines. 324.*
- Sämischgerbung. W. Fahrion. 16.
- Säure, freie, Bestimmung im Chromleder. Georg Grasser. 381.
- Säuren in Gerbbrühen, Die Bestimmung der . . . Georg Grasser. 406
- Schellack und seine verwandten Produkte. H. Endemann. 243.*
- Schwefelsäure im lohgaren Leder, Bestimmung der . . . Hans Sichling. 335.
- Schweinefett und Talg. Ed. Slitter. 156.*
- Seifen, Bestimmung der Gesamtfettsäuren in . . . H. Dubovitz. 307.*
- Sensibilité de la peau verte, et de la peau après l'échauffe, les pelains, et les confits, à l'égard de la chaux, du sel, et de l'acide acétique. Georges Abt et Edm. Stiasny. 189, 205.
- Skin substance dissolved in Fellmongers' collecting limes, The amount of . . . J. T. Wood and S. R. Trotman. 105.
- Spaltleder, Vorteile bei der Herstellung von . . . 340.*
- Sulphide of Arsenic with Lime, The effect of temperatures on the reaction of commercial . . . Louis E. Levi and Earle V. Manuel. 309.
- Sumachblätter als Fälschungsmittel für Pfeffer. F. Netolitzky. 156.*
- Sumach extract, The influence of temperature in the dissolving of . . . on the colour measurement as measured by Lovibond's Tintometer. M. C. Lamb. 29.
- Talg und Schweinefett. Ed. Slitter. 156.*
- Tannage par les résidus de la monazite, après l'extraction du thorium, Sur le . . . , M. Parenzo. 121.

- Tannée, Le₂chauffage à la . . . 322.*
- Tannin analysis, Report of the Chairman of the Int. Comm. H. R. Procter. 341, 354, 455.
- Tannin, Essais pour une méthode de dosage du . . . sans poudre de peau. Rob. Lepetit. 375.
- Tanning liquors, Determination of acidity in . . . J. H. Yocum, T. A. Faust and G. A. Riker. 410.
- Tanning materials, The value of the „Non Tans“ in . . . J. Gordon Parker. 174.
- Tannin, Sur la détermination du . . . dans les liquides tannants au moyen du réfractomètre à immersion de Zeiss. P. Falcicola et M. Corridi. 21.
- Tannin, Ueber das . . . K. Feist. 219.*
- Tannin, Zur Konstitutionsfrage des . . . M. Nierenstein. 213.
- Tetrahydro-ellagsäure, Ueber . . . M. Nierenstein. 493.
- Tran. O. A. Jacobsen. 40.* 338.*
- Tran und Tranproduktion, Ueber . . . Vald. Boegh. 45.
- Traubenzucker, Zur Bestimmung des . . . B. Kohnstein. 301.
- Treibriemen, Beitrag zur Behandlung der . . . 495.*
- Triacetyl-gallussäure und Acetyl-tannin, Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf . . . M. Nierenstein. 304.
- Vegetabilische Gerbung. W. Fahrion. 67.
- Verflüssigung organischer Kolloide, Verfahren zur . . . Friedr. Supf. 372.*
- Vernis pour cuirs. 112.*
- Verseifungszahl, Zur Bestimmung der . . . 127.*
- Violaquercitrin (Osyritrin). Sam. Jam. Manson Auld. 450.
- Wasserreinigungskontrolle in der Praxis. E. Ristenpart. 242.*
- Wasser (Trink- und Brauchwasser). Quantitative Bestimmung des Eisens in . . . H. Klut. 244.*
- Wildhäute, Erweichen trockener . . . 412.*
- Zuckerbestimmung mittels Fehling'scher Lösung, Zur Erkennung der Endreaktion bei der . . . Wilh. Menghért. 172.*
- Zuckerbestimmung, Ueber ein verbessertes Verfahren zur . . . F. Mayezima. 260.*
- Zuckergehalt im lohgaren Leder, Bestimmung des . . . H. Sichling. 333.

I. A. L. T. C. — I. V. L. I. C. — A. I. C. I. C.

List of Members. Mitglieder-Verzeichnis. Liste des Membres. 1—12.

Notices. — Bekanntmachungen. — Publications. 20. 44. 72. 165. 268.

Deceased. Gestorben. Décédé. 45. 105. 181. 469. 477.

Commission for the Preservation, Cure and Disinfection of Hides and Skins. 13. 165. 205.

New Books. Neue Bücher. Bibliographie. 42,* 43,* 44.* 204.*

American Leather Chemists Association. (A. L. C. A.) 817.

British Section: Meetings. 113. 454.

Deutsche Sektion: Versammlung. 261.

Oesterreichisch-Ungarische Sektion: Versammlungen. 245, 284, 324. 453.

Section belge: Réunion. 343.

Section française: Réunions. 221. 485.

Section italienne: Réunion. 361.

Paris Conference, 1910.

Konferenz in Paris, 1910.

Congrès de Paris, 1910.

Notice: 173. 213. 317.

Bekanntmachung: 173.
213. 317.

Publication: 173. 213. 317.

Agenda: 296. 373.

Tagesordnung: 270. 349.

Ordre du jour: 271. 351.

Preliminary report: 389.

Vorbericht: 389.

Rapport provisoire: 389.

Official minutes: 413, 421.

Offizielles Protokoll:
423, 433.

Procès-verbal officiel: 436.

Presence-List: 447.

Präsenz-Liste: 447.

Feuille de présence: 447.

Index of Authors Names:

Autoren- Register:

Table des Auteurs:

An * after a figure refers to a reference.

Ein * hinter der Seitenzahl bedeutet Referat.

- Une * derrière le nombre de la page veut dire rapport.

Abt, Georges 189, 205.

Alpers, K. 268.*

Auld, Sam. Jam. Manson 450.

Besson, A. 73.

Boegh, Vald. 45.

Branderhost, M. C. 112.*

Corridi, M. 21.

De la Bruère 272.

Dubovitz, H. 307.*

Eberle, Gustav 372.*

Eitner, W. 103.* 124.* 499.*

Endemann, H. 243.*

Fahrion, W. 16, 25, 30, 49, 57,
65, 79, 81, 89, 97. 144. 249.

Falciola, P. 21.

Faust, T. A. 410.

Feder. 259.*

Feist, K. 219.*

Fillinger, Franz von 202.*

Franke, Hans 200.*

Giusiana, Ett. 14.

Golodetz, L. 260.*

- Grasser, Georg 345. 379. 381.
406. 461.
Hammer, J. W. 180.*
Höhner 202.*
Heyer 306.*
Jacobsen, O. A. 40.* 338.*
Jörissen, Franz 42,* 43,* 44.*
Klut, H. 244.*
Kohnstein, B. 37.* 287. 301. 314.*
Korsak, Pierre de 229. 272. 364.
Lamb, M. C. 29.
La Pelet 128.*
Leavith, Sh. 172.*
Le Clerc, J. A. 172.*
Lepetit, Roberto 375. 382.
Levi, Louis E. 119. 309.
Lockemann, K. 300.*
Loubier, J. 463, 469, 477, 487.
Lutz, O. 276.*
Mannick, C. 171.*
Manuel, Earle V. 119. 309.
Maury 277, 285.
Mayezima, F. 260.*
Menghért, Wilh. 172.*
Meunier, Louis 222. 277, 285.
Meyer 180.*
Netolitzky, F. 156.*
Neuner, Franz 129, 137, 145. 245.
494.*
Neuroth, Franz 110.*
Nierenstein, M. 213. 265. 304.
460. 493.
Paalzow, H. 480. 487.
Paessler, Joh. 109, 114. 149. 157,
166. 337.
Parenzo, M. 121.
Parker, Charles E. 204.*
Parker, J. Gordon 53. 174. 204.*
233.
Paul, M. 53. 233.
Pauly, H. 300.*
Priess, H. 171.*
Procter, H. R. 292. 311, 318, 325.
341, 354, 455.
Rabe, F. 200.*
Riegel, M. 260.*
Riker, G. A. 410.
Ristenpart, E. 242.*
Ritter, Georg J. 187, 220.
Schell, E. 272.
Schoeller, W. 41.*
Schrauth, W. 41.*
Schulz, F. 172.*
Seymour-Jones, Arnold 298.
Sichling, Hans 327.
Slitter, Ed. 156.*
Stiasny, Edm. 129, 137, 145. 181.
189, 205. 220. 300.*
Supf, Friedrich 372.*
Thuau, Urbain J. 229. 272. 347,
363. 364.
Trotman, S. R. 72. 105.
Wantera, Jos. 343.
Weigel, G. 200.* 202.*
Weldert, R. 241.*
Wood, J. T. 105. 384, 391, 397, 405.
Yocum, J. H. 410.

UNIV. OF MICHIGAN,

MAR 8 1912

Honorary Editor, Ehren-Redakteur, Rédacteur d'honneur
Karl Schorlemmer in Worms a. Rh.

0.

1. 214.

18. 325

0.

208.

145. 18.

272. 35

397. 44





BOOK CARD

TS
940
.C697

AUTHOR

TITLE Collegium

1910

SIGNATURE

ISS'D

RET'D

One

